Land	Gewehr- System	Gewehr- Caliber in Mgrm.	Geschoss-gewicht in Grm.	Ladegew. in Grm.	Pulvergattung	Anfangs-geschwindigkeit in Mtr.
Frankreich . . .	LEBEL R. V.	8	15	2·7	*Rl*-Blättchen (VIEILLE)	V_{25} = 610
Portugal . . .	KROPATSCHEK R. V.	8	16	4·5	*Sk* (österr. 1886)	V_{25} = 532
Türkei.	MAUSER R. V.	9·5	18·5	4·5	*Sk* (ROTTWEIL, Marke *SGP*)	V_0 = 536
Norwegen . . .	JARMANN R. V.	10·15	21·85	5	*Sk*	V_{25} = 467
Schweden . . .	REMINGTON E.	8	15·5	3·15	*Rl*- Cylinder (Graupulver von SKOGLUND und WALLENBERG)	V_{25} = 586
Oesterreich-Ungarn	MANNLICHER R. P.	8	15·8	2·75	*Rl*-Körner (SCHWAB)	V_0 = 600
Deutschland . .	*M*/88 (MAUSER) R. P.	7·9	14·5	2·5	*Rl*-Blättchen	V_{25} = 620
Italien	VETTERLI-VITALI R. P.	10·35	20	?	*Rl*-Würfel (NOBEL'scher Ballistit)	V_0 = 620
Holland	VITALI-BONMONT R. P.	11	25	5	*Sk*	V_{25} = 440
Schweiz	SCHMIDT R. P.	7·5	14	1·9	*Rl*-Blättchen (SCHENKER-AMSLER, Sohn)	V_{25} = 590
England . . .	LEE-METFORD R. P.	7·7	14	?	*Rl*-Schnüre (ABEL'scher Cordite)	V_0 = 646
Belgien	MAUSER R. P.	7·65	14·2	3	*Rl* (Marke *HP*)	V_{25} = 605
Dänemark . . .	KRAG und JÖRGENSEN R. P.	8	15·4	5	*Sk* (comprimirt nach MADSEN)	V_{25} = 560
Russland . . .	LEBEL	—	—	—	*Rl* (VIEILLE ?)	—
Spanien	REMINGTON E.	11	25	4·75	*Sk* (rheinisch-westphälische Fabriken)	V_0 = 450
Rumänien . . .	SCHMIDT oder MANNLICHER R. P.	—	—	—	*Rl*?	—
Serbien	MAUSER-MILOVANOWICH	10·15	—	—	*Rl* (PANTELIE ?)	—

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Gustav Jäger, Wendelin Förster

Digitized by Google

hroeter & Thielecke
Buchhandlung
ILWAUKEE, Wis.
47 Oneida St.

Library
of the
University of Wisconsin

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1893.

Digitized by Google

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. ABEL-BRESLAU, DR. AHRENS-BRESLAU, DR. ALEXANDER-BRESLAU, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, DR. BUNZEL-BRESLAU, PROF. DR. DIETERICI-BRESLAU, PROF. DR. DRECHSEL-BERN, DR. DÜRKOPF-DARMSTADT, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-WÜRZBURG, DR. HINRICHSEN-KIEL, PROF. DR. KAST-KARLSRUHE, DR. KÖHLER-SCHKEUDITZ, PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PLANCK-BERLIN, DR. PRAUSNITZ-BRESLAU, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, DR. ROTHENBURG-KIEL, PROF. DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, DR. WOLFFENSTEIN-BRESLAU.

MIT TEXTILLUSTRATIONEN UND 2 TAFELN.

ELFTER BAND.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1893.

Digitized by Google

503
515

Das Recht der Uebersetzung bleibt vorbehalten.

Digitized by Google

LA
.5EN12
25
684387

Spectralanalyse.*) I. Theoretischer Theil.

In dem Artikel »Licht« (Bd. VI, pag. 443 ff.) ist die Aufgabe der Spectralanalyse in folgenden Sätzen zusammengefasst:

Es sind zu ermitteln 1. die Ursachen, die einen Lichtstrahl hervorrufen, der Zusammenhang zwischen seiner Beschaffenheit mit der Natur des ihn aussendenden Körpers und 2. die Ursachen der Absorption eines Lichtstrahles beim Durchgange durch verschiedene Medien und der Zusammenhang zwischen der Absorption und der Natur des absorbirenden Mediums.

Demgemäss zerfällt die Darstellung der Spectralanalyse in zwei Haupttheile:

1. die Analyse des von leuchtenden Körpern emittirten Lichtes oder die Emission des Lichtes,
2. die Analyse des von absorbirenden Körpern absorbirten Lichtes oder die Absorption des Lichtes.

Beiden Abschnitten muss vorausgehen eine Besprechung der wichtigsten Methoden und Apparate, durch welche die Analyse ausgeführt werden kann. Die Analyse muss darauf ausgehen, das von leuchtenden Körpern ausgesendete Licht eindeutig in Qualität und Quantität zu charakterisiren, also Farbe und Intensität der einzelnen Farben des emittirten Lichtes zu bestimmen. Die Farbe des Lichtes besteht aber nur subjectiv in der menschlischen, sinnlichen Wahrnehmung; ausserhalb unseres Auges bestehen nur nach den von HUYGHENS zuerst ausgesprochenen, zur Zeit allgemein angenommenen Grundanschauungen, welche in dem Artikel »Licht« wiedergegeben sind, periodische Schwingungen oder

---

*) 1) J. J. MÜLLER, POGG. Ann. 145, pag. 86. 1871. 2) F. LIPPICH, Wien. Ber. II, 72, pag. 355. 1875. 3) H. EBERT, WIED. Ann. 32, pag. 337. 1887. 4) v. HELMHOLTZ, Physiol. Optik § 19 und Ges. Abh. Bd. 2, pag. 83—183. 1883. 5) CZAPSKI, Optische Gläser von Schott und Gen., Zeitschr. f. Instrumentenkunde 6, pag. 293 u. 335. 1886; 8, pag. 392. 1888. 6) H. C. VOGEL, Mittheilung betr. Spectralapparate, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1, pag. 47. 1881. 7) MÜLLER und KEMPF, Publ. d. astrophys. Obs. z. Potsdam, Bd. V. 1886. 8) ROWLAND, Phil. Mag. 16, pag. 197. 1883. 9) DRAPER, Phil. Mag. 30, pag. 345. 1847. 10) H. F. WEBER, Sitzber. d. Berl. Ac. d. Wiss. 1887, pag. 449; WIED. Ann. 32, pag. 256. 1887. 11) H. EBERT, WIED. Ann. 33, pag. 136. 1888. 12) VIERORDT, Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie, Tübingen bei Laupp. 1873. 13) GLAN, WIED. Ann. Bd. 1, pag. 351. 1877. 14) G. u. H. KRÜSS, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse, Hamburg und Leipzig. Verlag v. Voss 1891. 15) v. HEFNER ALTENECK, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, pag. 100. 1884. 16) W. v. SIEMENS, WIED. Ann. 22, pag. 304. 1884. 17) LANGLEY, WIED. Ann. 22, pag. 598. 1884; Ann. chim. et phys. (6) 9, pag. 433. 1886. 18) H. RUBENS, WIED. Ann. 45, pag. 238. 1892. 19) G. KIRCHHOFF, Zur Geschichte d. Spectralanalyse, POGG. Ann. Bd. 118. 1862; u. Ges. Abh. 20) KIRCHHOFF u. BUNSEN, POGG. Ann. Bd. 110, pag. 161—189. 1860; 113, pag. 337—381. 1861. 21) CAPPEL,

Digitized by Google

Wellenbewegungen des Lichtäthers, welche sich durch die verschiedene Länge der Wellen oder verschiedene Dauer ihrer Schwingungen unterscheiden und durch die verschiedene Amplitude der Wellen. Die Verschiedenheit der Wellenlänge bedingt im menschlichen Auge die Verschiedenheit der Farbe, die Verschiedenheit der Amplitude die Intensität der Lichtwahrnehmung. Die Analyse muss also darauf abzielen, Wellenlänge oder Schwingungsdauer und Intensität des von verschiedenen leuchtenden Körpern ausgesendeten Lichtes zu bestimmen. Die erste Frage, die nach der Wellenlänge oder Schwingungsdauer des von leuchtenden Körpern ausgesendeten Lichtes ist bisher die wichtigere, ihre Beantwortung ist Aufgabe der qualitativen Spectralanalyse; während die zweite Frage nach der Intensität des ausgesendeten Lichtes den Gegenstand der quantitativen Spectralanalyse oder Spectrophotometrie bildet.

Als Maass für die Länge der Lichtwellen gebraucht man in neuerer Zeit allgemein den millionten Theil eines Millimeters als Einheitsmaass und legt dieser Einheit das Zeichen $\mu\mu$ bei. In dieser Einheit lassen sich die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes in bequemen Zahlen ausdrücken. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Farbenwahrnehmungen im menschlichen (normalen Auge und die entsprechenden Wellenlängen in Luft gegenübergestellt.

Farbe	Wellenlänge λ	Farbe	Wellenlänge λ
Rein Roth . . .	800—650 $\mu\mu$	Rein Grün . . .	550—500 $\mu\mu$
Orange	650—590 $\mu\mu$	Blaugrün	500—480 $\mu\mu$
Gelb	590—570 $\mu\mu$	Blau	480—450 $\mu\mu$
Gelblich Grün . .	570—550 $\mu\mu$	Violett	450—380 $\mu\mu$

Aus den Zahlen dieser Tabelle ergeben sich die entsprechenden für die Schwingungszahlen leicht durch die Gleichung

$$n = \frac{v}{\lambda},$$

worin n die Zahl der Schwingungen in der Secunde und v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist. Für Luft ist $v = 300000$ Kilometer per Secunde.

Es ist mehrfach die Frage aufgeworfen worden, ob die Wellenlänge einer Lichtart völlig unabhängig von der Intensität oder der Amplitude der Schwingungen ist. Diese Frage ist von Wichtigkeit für unsere Grundanschauung über das elastische Verhalten des Lichtäthers; denn diesem schreiben wir die Eigenschaften eines völlig elastischen Mediums zu, d. h. wir setzen

POGG. Ann. 139, pag. 628—639. 1870. 22) E. MITSCHERLICH, POGG. Ann. 116, pag. 499—507. 1862; 121, pag. 459—488. 1863. 23) LOKYER, Studien z. Spectralanalyse, Leipzig Brockhaus 1879. 24) PLÜKER u. HITTORF, Phil. Transact. 155, pag. 1—29. 1865. 25) ROSCOE, Spectralanalyse, Braunschweig 1890. Vieweg. 26) A. WÜLLNER, WIED. Ann. 8, pag. 590—623. 1879; 34, pag. 647. 1888; Sitzber. Ac. zu Berlin 1889, pag. 793 u. 1113. 27) H. KAYSER, Spectralanalyse, Berlin b. Springer 1883. 28) STONEY, Phil. Mag. (4) 41, pag. 291—296. 1871. 29) BALMER, WIED. Ann. 25, pag. 80. 1885. 30) H. KAYSER u. C. RUNGE, Abhandl. d. Ac. d. Wiss., Berlin 1888—1892. 31) ROSCOE u. BUNSEN, POGG. Ann. 101, pag. 235—263. 1857. 32) A. KUNDT, POGG. Ann. Jubelband, pag. 615. 1874; WIED. Ann. 4, pag. 34. 1878. 33) O. KNOBLAUCH, WIED. Ann. 43, pag. 738. 1891. 34) SELLMEYER, POGG. Ann. 145, pag. 399. 1872; 147, pag. 386. 35) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 154, pag. 582. 1875 u. Ges. Abh. 36) CHRISTIANSEN, POGG. Ann. 141, pag. 479. 1870; 143, pag. 250. 1871. 37) A. KUNDT, POGG. Ann. 143, pag. 259. 1871; 144, pag. 128. 1872; 145, pag. 67. 1872. 38) A. KUNDT, WIED. Ann. 10, pag. 321. 1880. 39) G. SIEBEN, WIED. Ann. 8, pag. 137. 1879. 40) STOKES, das Licht, Leipzig 1888. 41) LOMMEL, POGG. Ann. 143, pag. 29. 1871; 159, pag. 515. 1876; WIED. Ann. 8, pag. 251. 1879. 42) HAGENBACH, POGG. Ann. 146, pag. 78. 1872; WIED. Ann. 8

voraus, dass derselbe bei Erregung durch eine Welle instantan dem auf ihn ausgeübten Impulse folgt und ebenso instantan nach Aufhören des Impulses in seine Gleichgewichtslage zurückkehrt, ohne wie ein unvollkommen elastischer Körper noch pendelartige Oscillationen mit abnehmender Amplitude um seine Gleichgewichtslage auszuführen, bis endlich der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Nur unter den Voraussetzungen vollkommener Elasticität des Lichtäthers ist die Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig von der Intensität. J. J. MÜLLER (1) glaubte einen Einfluss der Intensität des Lichtes auf die Wellenlänge und damit auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit entdeckt zu haben; indessen haben die weiteren Versuche von F. LIPPICH (2) und in neuerer Zeit von H. EBERT (3) bewiesen, dass bis auf ein Milliontel die Wellenlänge unabhängig ist von der Intensität, wenn diese zwischen den Werthen 1 und 250 variirt.

Methoden und Apparate.

Zur Bestimmung der Wellenlänge des von einem Körper ausgesendeten bezw. absorbirten Lichtes sind vornehmlich zwei Methoden in Gebrauch:

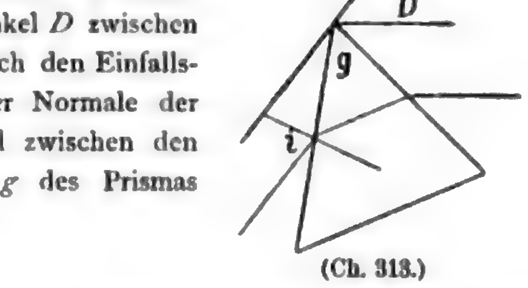
1. die ältere indirekte Methode der Zerlegung des Lichtes durch ein Prisma, die prismatische oder Dispersions-Methode. Mit ihr wird direkt nur der Brechungsindex oder -exponent des angewendeten Prismas für die zu untersuchenden Strahlen bestimmt. Erst durch eine zweite Rechnung oder Bestimmung des Lagenverhältnisses der zu untersuchenden Strahlen zu Strahlen bekannter Wellenlänge ist diejenige des zu untersuchenden Lichtes bestimmbar.
2. die jüngere direkte Methode der Zerlegung des Lichtes durch ein Gitter, die Diffractionsmethode. Mit ihr ist die Wellenlänge direkt bestimmbar.

Wir besprechen zunächst die erstere Methode und beziehen uns dabei in ausgiebiger Weise auf die im Artikel »Licht« dieses Handbuches gegebenen Deductionen.

I. Prismatische Methode.

Fällt ein Lichtstrahl unter einem beliebigen Einfallswinkel auf einen prismatischen Körper einer durchsichtigen Substanz, so wird derselbe durch die zweimalige Brechung an der Eintritts- und Austrittsfläche des Prismas aus seiner anfänglichen Richtung abgelenkt und der Ablenkungswinkel D zwischen einfallendem und austretendem Strahle ist bestimmt durch den Einfallswinkel i (Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Normale der Eintrittsfläche), den Austrittswinkel r und dem Winkel zwischen den brechenden Prismenflächen, dem brechenden Winkel g des Prismas durch die Gleichung (cfr. VI, pag. 449)

$$D = i + r - g.$$



(Ch. 318.)

pag. 38. 1879. 43) STENGER, WIED. Ann. 28, pag. 201. 1886. 44) E. BECQUEREL, La Lumière, Paris 1867. 45) KLATT u. LENARD, WIED. Ann. 38, pag. 90. 1889. 46) W. A. MILLER, Phil. Mag. 27, pag. 81. 1845. 47) G. KIRCHHOFF, Ges. Abh. 48) CORNU, Compt. rend. 73, pag. 332. 1871. 49) LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 28 ff. 1879. 50) W. v. SIEMENS, WIED. Ann. 18, pag. 311. 1883. 51) E. PRINGSHEIM, WIED. Ann. 45, pag. 428. 1892. 52) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 37, pag. 215. 1888. 53) LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 490. 1880. 54) ABNEY, Nature 25, pag. 162, 187 u. 252. 1881. 55) H. W. VOGEL, Sitzber. Ac. z. Berl., pag. 523. 1888. 56) JANSSEN, Compt. rend. Bd. 56, 60, 63 u. 78. 1863—1874. 57) EGOROFF, Compt. rend. 95, pag. 447. 1882. 58) YOUNG, Die Sonne, Leipzig b. Brockhaus 1883. 59) LOKYER, Proc. Roy. Soc. 17, pag. 350. 1868. 60) JANSSEN, Compt. rend. 68, pag. 63. 1868. 61) ZÖLLNER, POGG. Ann. 138, pag. 32. 1869. 62) HUGGINS, Proc. Roy. soc. 17, pag. 302. 1868.

Von Vollständigkeit des Literaturverzeichnisses ist hier abgesehen; ein solches findet sich in ROSCOE, Spectralanalyse, Braunschweig 1890. Hier sind nur die wichtigsten Arbeiten erwähnt und nach dem für den deutschen Leser am leichtesten zugänglichen Orte der Publikation citirt.

Die in dieser Gleichung vorkommenden Winkel i, r, g sind nicht von einander unabhängig, sondern durch das SNELLIUS'sche Brechungsgesetz unter einander verknüpft. Ihre Abhängigkeit von einander kann leicht durch zweimalige Anwendung des genannten Gesetzes abgeleitet werden. D ist von dem Einfallswinkel i abhängig und ändert sich mit ihm in complicirter Weise. Die strenge Berechnung weist nach, dass bei einem bestimmten Werthe von i der Ablenkungswinkel D der kleinstmögliche ist. Bei dem Einfallswinkel des Minimums der Ablenkung ergiebt sich dann die einfache Beziehung (cfr. VI, pag. 449) zwischen dem Brechungsexponenten n des Materials, dem brechenden Winkel g des Prismas und der Ablenkung D

$$n = \frac{\sin\frac{g+D}{2}}{\sin\frac{g}{2}}.$$

n, der Brechungsexponent, ist eine Constante des Materials des Prismas, aber nicht constant für verschiedene Wellenlänge λ des auffallenden Lichtes, vielmehr ändert sich n mit λ in der Weise, dass n mit abnehmender Wellenlänge wächst. Demgemäss ändert sich nach unserer Formel auch $\sin\frac{g+D}{2}$, also auch der Winkel $\frac{g+D}{2}$, also auch D mit λ in der Weise, dass mit abnehmendem λ der Ablenkungswinkel D zunimmt. Ist also das auffallende Lichtbündel aus mehreren Strahlen von verschiedener Wellenlänge, also auch von verschiedenen Brechungsexponenten zusammengesetzt, so wird es in seine Bestandtheile zerlegt oder dispergirt; jede Strahlengattung verfolgt nach dem Austritt aus dem Prisma seine eigene Richtung. Durch eine hinter dem Prisma eingeschaltete Sammellinse können wir jede dieser Strahlengattungen zu einem Bilde der Lichtquelle vereinigen, und da jede Strahlenart ihre eigene Richtung hat, erhalten wir in der Bildebene der Linse soviel neben einander liegende Bilder der Lichtquelle, als verschiedene Strahlengattungen in dem auffallenden Lichte vorhanden sind. Wir erhalten also das sogenannte Spectrum der Lichtquelle.

Bedingungen für Reinheit, Helligkeit und Schärfe des Spectrums.

Damit die verschiedenen Bilder der Lichtquelle in der Bildebene rein neben einander liegen, ist zunächst nothwendig, dass die Lichtquelle selbst nicht eine so grosse Ausdehnung hat, dass wie Bilder in der Bildebene übereinandergreifen. Diese Forderung wird erfüllt, wenn man zwischen Lichtquelle und Prisma einen feinen, schmalen Spalt parallel der brechenden Kante des Prismas einschaltet. Man kann dann diesen Spalt selbst als Lichtquelle ansehen und ihn durch die Linse abbilden, erhält also in der Bildebene neben einander liegende Bilder des Spaltes, welche um so schmaler sind, je enger der Spalt ist. Indessen ist die Anwendung des Spaltes noch nicht genügend, denn wenn durch diesen ein divergirendes Lichtbündel tritt, und das wird im Allgemeinen der Fall sein, so fallen die unzerlegten Strahlen unter verschiedenem Einfallswinkel auf die erste Prismenfläche; nur ein geringer Theil, etwa die centralen Strahlen werden unter dem Einfallswinkel, welcher dem Minimum der Ablenkung entspricht, auf die erste Prismenfläche auffallen, alle anderen unter grösserem oder kleinerem Winkel. In Folge dessen würden auch nach der Zerlegung durch das Prisma nicht alle Strahlen ein und derselben Wellenlänge dieselbe Richtung haben, die einzelnen entstehenden Bilder würden also breiter werden. Diesem Uebelstande kann man nicht vollkommen begegnen dadurch, dass man das auf den Spalt auffallende Licht parallel macht, denn das durch den Spalt kommende parallele Licht würde durch die Beugung an dem Spalte wieder, wenn auch wenig, divergent gemacht werden. Nahezu vollkommen erreicht man jedoch das gewünschte Ziel, indem man zwischen Spalt und Prisma eine Sammellinse so einschaltet, dass sie gerade in der Entfernung ihrer Brennweite vom Spalte sich befindet. Dann wird alles divergirend vom Spalte ausgehende Licht durch sie parallel gemacht und alles Licht fällt unter gleichem Einfallswinkel auf die erste Prismenfläche, alle Strahlen ein und derselben Wellenlänge verfolgen also auch nach dem Austritt aus dem Prisma genau dieselbe unter einander parallele Richtung und werden durch die zweite Linse in ihrer Brennebene zu einem Bilde vereinigt. Diese Bilder liegen aber nicht genau in derselben Ebene, denn die Brennweite der zweiten Linse ist abhängig von der Wellenlänge, die rothen Bilder des Spaltes werden in anderer Entfernung von der Linse entstehen, als die blauen. Das entstehende

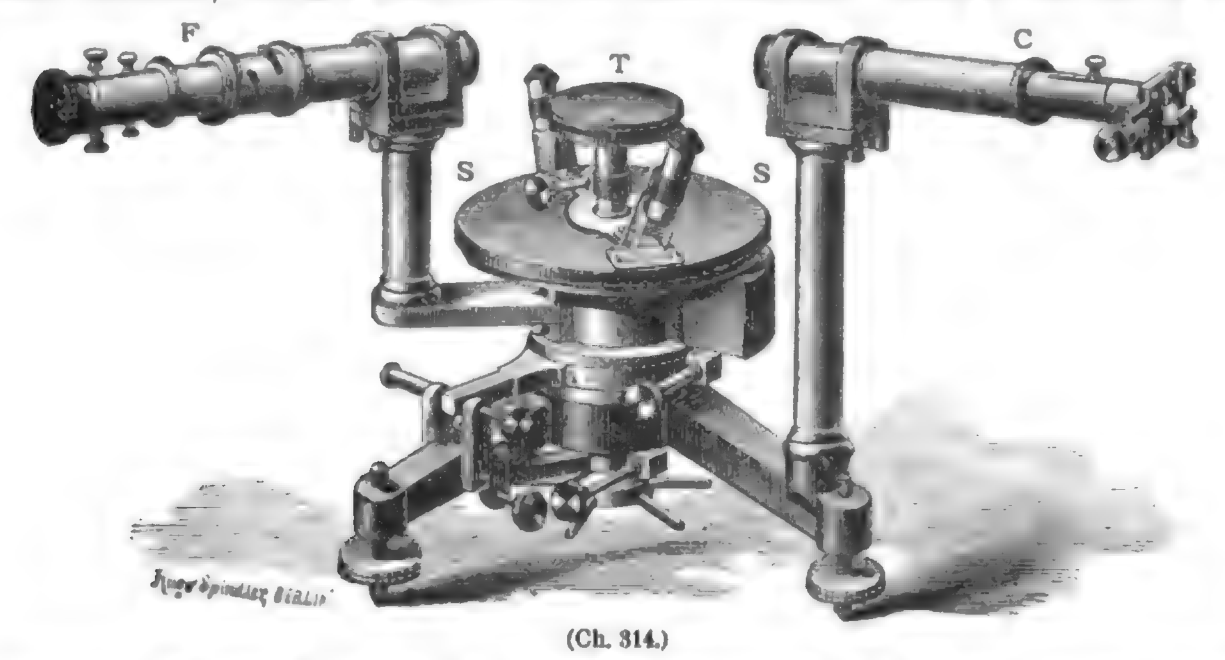
Spectrum kann also nicht gleichzeitig für alle Farben in derselben Ebene scharf sein; für einen jeden bestimmten Spectralbezirk muss also die Einstellung auf Schärfe des Spectrums ausgeführt werden (4).

Damit alle Details des auffallenden Lichtes im Spectrum kenntlich sind, ist es wünschenswerth, dass alle einzelnen Bilder des Spaltes möglichst weit von einander liegen. Zur Erfüllung dieser Forderung wendet man Prismen aus stark dispergirenden Substanzen mit grossem, brechendem Winkel oder auch mehrere Prismen hintereinander an. Indessen muss man bedenken, dass in dem Maasse, als die Zerstreuung des Lichtes vergrössert wird, auch die Helligkeit des Spectrums abnimmt, da dieselbe Menge Energie der auffallenden Lichtstrahlen auf immer grössere Flächen sich ausbreitet; hierzu kommt bei Anwendung mehrerer Prismen hintereinander der Lichtverlust, welcher in Folge der theilweisen Reflexion der auffallenden Lichtstrahlen an den einzelnen Flächen stattfindet. Man muss also bei jedem speciellen Zwecke die Vortheile der Anordnung gegen die Nachtheile abwägen. Die Forderung grosser Helligkeit bei gegebener Lichtstärke verlangt relativ kleine Zerstreuung.

Die Spectralapparate, welche die zum Herstellen scharfer und reiner Spectren erforderlichen Bedingungen erfüllen, zerfallen in zwei grosse Gruppen: 1. die Spectroskope und 2. die Spectrometer. Erstere sind nur geeignet zur qualitativen Untersuchung des von leuchtenden Körpern ausgesendeten Lichtes und zur ungefähren Bestimmung der Wellenlänge durch Vergleich mit bekannten Spectren. Hierhin gehören die Spectroskope nach KIRCHHOFF und BUNSEN, ferner die Spectroskope *à vision directe*. Die zweite Gattung von Apparaten ist durch Anwendung von sorgfältig getheilten Theilkreisen zu genauen Winkelmessungen geeignet.

Die Einrichtung der Spectroskope kann hier als bekannt vorausgesetzt werden bezw. kann auf jedes Lehrbuch der Physik und Chemie verwiesen werden, wir beschreiben nur die Einrichtung und Handhabung eines besseren Spectrometers.

Allgemeine Einrichtung eines Spectrometers (Fig. 314). Mit einer starken, auf drei Füssen stehenden, verticalen Stahlaxe sind drei Halter verbunden. Erstens ist fest mit der Axe



(Ch. 314.)

verbunden ein Halter, in welchen das sogenannte Collimatorrohr *C* horizontal eingelegt werden kann, d. i. ein Rohr, welches an seinem der Axe zugewendeten Ende eine Sammellinse, an dem anderen Ende einen Spalt trägt, dessen Breite durch Schrauben verändert werden kann. Der zweite Halter dient zur horizontalen Einlegung eines astronomischen Fernrohres *F* mit Fadenkreuz; dieser Halter kann in jeder Lage an ein gut abgedrehtes Rohr angeschraubt werden, welches sich um die mittlere Stahlaxe herumlegt und um diese als Axe leicht gedreht werden kann. Mit diesem Rohr ist fest verbunden eine horizontale, kreisrunde Metallscheibe *S*, deren Umfang sorgfältig in 360 Grade und Unterabtheilungen getheilt ist. Indem man also den

Fernrohrhalter an das der Axe conaxiale Rohr anschraubt, verbindet man fest mit einander Fernrohr und Kreistheilung und kann den Winkel, um den man bei einer Bewegung des Fernrohres dieses um die Axe dreht, ablesen dadurch, dass man die Stellung der Kreistheilung vor und nach der Drehung gegen zwei feststehende Nonien bestimmt. Ein dritter Halter besteht aus einem Stahlzapfen, der in eine in das obere Ende der Stahlaxe hergestellte conische und centrale Einbohrung eingelassen ist und sich in dieser also um die verticale Axe drehen kann. Der Stahlzapfen trägt an seinem oberen Ende ein horizontales, kreisrundes Tischchen *T*, welches an seinem Umfang ebenfalls eine Kreistheilung trägt, die bei einer Drehung an feststehenden Nonien vorbeigleitet. Durch eine passend angebrachte Schraube kann der Stahlzapfen und das Tischchen in jeder Lage festgestellt werden. Beim Gebrauch wird auf das Tischchen das zu den Messungen zu benutzende Prisma aufgesetzt. Alle drei Halter tragen Vorrichtungen, um die Axen des Collimatorrohres, des Fernrohres und die Ebene des Tischchens genau horizontal zu stellen.

Handhabung des Apparates. Um den Bedingungen für Reinheit und Schärfe des Spectrums zu genügen, ist es nothwendig, dass der Spalt des Collimatorrohres in der Brennebene der Collimatorlinse liegt. Diese Einstellung erreicht man am besten auf folgende Weise: Man nimmt das Fernrohr heraus und stellt es auf Unendlich ein, d. h. so, dass man einen sehr entfernten Gegenstand deutlich scharf sieht. Dann legt man das Fernrohr wieder ein und visirt, indem man das Prisma entfernt hat, direkt auf den durch eine Kerze beleuchteten Collimatorspalt; an dem Auszug verändert man die Entfernung zwischen Collimatorspalt und Linse so lange, bis man den Spalt durch das auf Unendlich eingestellte Fernrohr scharf sieht. Die Regeln der Dioptrik zeigen dann leicht, dass der Spalt genau in der Brennebene der Collimatorlinse liegen muss.

Hiernach setzt man das Prisma auf das Tischchen und justirt es so, dass die brechende Kante des Prismas genau senkrecht zur Fernrohraxe steht. Zu dieser Justirung verwendet man zweckmässig ein GAUSS'sches Ocular, d. h. ein Ocular, welches zwischen Linse und Fadenkreuz eine unter 45° gegen die Rohraxe geneigte Glasplatte trägt, während das Rohr an der entsprechenden Stelle einen seitlichen Ausschnitt hat. Durch diesen kann man Licht einer seitlich stehenden Flamme auf die schräg gelegte Glasplatte auffallen lassen, von welcher es in das Fernrohr hinein reflectirt wird, also das Fadenkreuz beleuchtet. Man stellt nun die eine spiegelnde Prismenfläche durch Drehung des Tischchens so vor das Fernrohr, dass man mit diesem das Spiegelbild des beleuchteten Fadenkreuzes scharf sieht und justirt an den Stellschrauben das Tischchen so, dass das Fadenkreuz und sein Spiegelbild genau zusammenfallen. Man dreht nun Tischchen mit Prisma so, dass die zweite Prismenfläche als spiegelnde Fläche benutzt wird und justirt wiederum so, dass das Fadenkreuz wiederum mit seinem Spiegelbild coincidirt. Ist die Coïncidenz für beide Flächen erreicht, so stehen beide Prismenflächen, also auch die brechende Kante des Prismas, senkrecht zur Fernrohraxe.

Da man zur Bestimmung des Brechungsindex den brechenden Winkel des Prismas kennen muss, so kann man, falls derselbe nicht vom Hersteller angegeben ist, unmittelbar nach der Justirung diesen bestimmen, indem man entweder das Fernrohr fest stehen lässt und an der Kreistheilung des Tischchens direkt die Stellungen abliest, bei denen die Coïncidenzen des direkt gesehenen und des gespiegelten Fadenkreuzes eintreten, oder indem man das Prisma fest stehen lässt und die Stellungen des Fernrohres an seiner Kreistheilung abliest, bei denen die Coïncidenzen des direkt gesehenen und des an der einen und der anderen Prismenfläche gespiegelten Fadenkreuzes eintreten. Eine leichte Ueberlegung zeigt, dass die Differenz der Einstellungen in beiden Fällen den Winkel $\alpha = 180° - g$ ergiebt, wenn, wie vorher, g der brechende Winkel ist.

Um die Minimumstellung zu finden, beleuchtet man den Spalt mit dem zu untersuchenden Lichte und sucht mit dem Fernrohr das durch das Prisma entworfene Spectrum. Man dreht nun Tischchen und Prisma und folgt der Verschiebung des Bildes mit dem Fernrohre. In derjenigen Lage, in der der Lichtstrahl die möglichst kleine Ablenkung hat, d. h. wo das Spectrum sich nach derselben Richtung am Fadenkreuz des Fernrohres vorbeibewegt, man mag das Tischchen nach rechts oder links drehen, fixirt man Tischchen und Prisma. Streng genommen ist diese Stellung für rothe und blaue Strahlen verschieden. In den meisten Fällen genügt es aber, die Minimumstellung des Prismas für die Strahlen mittlerer Brechbarkeit, also die grünen für alle Messungen beizubehalten.

Zur Bestimmung des Brechungsexponenten hat man dann nur noch die Stellungen an der Kreistheilung des Fernrohres zu bestimmen, bei denen das direkt ohne Prisma gesehene Spaltbild und das durch das Prisma abgelenkte Spaltbild einer bestimmten Farbe durch das Fernrohr scharf gesehen wird. Die Differenz beider giebt den Ablenkungswinkel D für das Licht dieser Farbe, aus welchem nach der Formel

$$n = \frac{\sin \frac{g + D}{2}}{\sin \frac{g}{2}}$$

der Brechungsexponent n des Prismas für das Licht der beobachteten Farbe (Wellenlänge) berechenbar ist.

In neuerer Zeit ist der Bau der Spectrometer nach Angaben von V. v. LANG dadurch vervollkommnet, dass erstens die Kreistheilungen völlig zugedeckt sind (Fig. 314), sodass sie gegen schädliche Einflüsse, wie die sauren Dämpfe im chemischen Laboratorium, geschützt sind, und ferner dadurch, dass der Nonius der Kreistheilung, welcher bisher fest mit dem Gestell verbunden war, in jeder Lage mit dem Tischchen des Spectrometers fest verbunden und mit ihm gegen die Haupttheilung gedreht werden kann. Man kann daher die Drehung des Tischchens mit derselben Sorgfalt und Sicherheit ausführen und messen, wie die Drehung des Fernrohres. Apparate dieser Art stellt die Firma F. SCHMIDT und HÄNSCH in Berlin her.

Ein weiterer Fortschritt ist, wie auf dem Gebiete der Dioptrik, so auch in Bezug auf den Bau der Spectralapparate durch die systematisch ausgeführten Glasschmelzungen von SCHOTT und Gen. in Jena gewonnen und zwar in doppelter Hinsicht, in Bezug auf den Bau der Fernrohrobjective und in Bezug auf die Prismen. Denn da bei den früheren Glasarten ziemlich allgemein mit einer Vergrösserung des Brechungsindex auch zugleich eine Vergrösserung der Dispersion verbunden war, gelang die Herstellung von Objectiven, welche eine gleiche Brennweite für die verschieden farbigen Strahlen haben, also verschiedene Theile des Spectrums gleichzeitig scharf erscheinen lassen, nur sehr unvollkommen. Durch die Jenenser Gläser ist es indessen fast vollkommen gelungen, durch passende Combination verschiedener Linsen Objective herzustellen, welche für alle Strahlen gleiche Brennweite haben. Ebenso ist es weiter gelungen, Glasarten und aus diesen Prismen herzustellen, welche eine 4 bis 5 Mal grössere Dispersion haben, als *ceteris paribus* die alten Gläser. Man kann also schon durch Anwendung eines Prismas eine Dispersion erzielen, die früher nur unter Zuhülfenahme mehrerer Prismen erreichbar war. Jede Verringerung der Prismenzahl bringt aber einen Helligkeitsgewinn des Spectrums mit sich, und hierin liegt der Fortschritt. In Bezug auf genaue Zahlen der Brechungsexponenten und der Dispersion sei auf die weiter unten folgende Tabelle verwiesen.

Ist der Brechungsindex des Prismas für die Strahlen des zu untersuchenden Lichtes bestimmt, so kann die Wellenlänge der einem jeden Brechungsexponenten entsprechenden Lichtart berechnet werden nach den Formeln, welche im Artikel »Licht«, Bd. VI, pag. 453–454, angegeben sind, wenn für dasselbe Prisma die Dispersion bestimmt ist.

Im Allgemeinen genügt die Anwendung der CAUCHY'schen Dispersionsformel mit zwei Constanten

$$n = a + \frac{B}{\lambda^2}.$$

Ist für zwei Lichtarten bekannter Wellenlänge λ_1 und λ_2 der zugehörige Brechungsexponent des Prismas n_1 und n_2 bestimmt, so gestatten die Gleichungen

$$n_1 = a + \frac{B}{\lambda_1^2} \quad \text{und} \quad n_2 = a + \frac{B}{\lambda_2^2}$$

die Constanten a und B des Prismas zu berechnen. Mit diesen kann man dann die dem beobachteten Brechungsindex n des zu untersuchenden Lichtes entsprechende Wellenlänge berechnen.

Zum Gebrauche folgen hier in Tabelle I. die Wellenlängen der wichtigsten FRAUNHOFER'schen Linien des Sonnenspectrums und der gebräuchlichsten künstlichen Lichtarten, welche bekannterweise leicht hergestellt werden können, und in Tabelle II. Brechungsindex und Dispersion für die zu Prismen oft gebrauchten Glasarten und Flüssigkeiten (cfr. Bd. VI, pag. 449).

Tabelle I.

Wellenlänge der gebräuchlichsten Lichtarten in Milliontel Millimetern (μμ).

Bezeichnung	λ	Bezeichnung	λ
Kalium α	768 μμ	F = Wasserstoff β	486·1 μμ
A FRAUNHOFER	760·4 μμ	Strontium δ	460·7 μμ
a FRAUNHOFER	718·6 μμ	Wasserstoff γ	434·0 μμ
B FRAUNHOFER	687·0 μμ	G	430·7 μμ
Lithium α	670·8 μμ	h = Wasserstoff δ	410·2 μμ
C = Wasserstoff α	656·3 μμ	H	396·8 μμ
D_1 = Natrium	589·5 μμ	H_1	393·4 μμ
D_2 = Natrium	588·9 μμ		
Thallium	534·9 μμ		
E	526·9 μμ		
b_1 Magnesium	518·3 μμ		
b_2 Magnesium	517·2 μμ		
b_3 Magnesium	516·7 μμ		

Tabelle II.

Brechungsexponent für Licht der FRAUNHOFER'schen Linie.

	C	D	E	F	G	Mittlere Dispersion zwischen C und F. $n_F - n_C$
Wasser bei 17·5°	1·3314	1·3332	1·3353	1·3374	1·3407	0·0060
Alkohol bei 15·0°	1·3618	1·3635	1·3658	1·3679	1·3716	0·0061
Schwefelkohlenstoff bei 16·0°	1·6214	1·6308	1·6438	1·6555	1·6794	0·0341
Cassiaöl bei 17·5°	1·5958	1·6053	1·6194	1·6340	1·6652	0·0382
Crownglas von	1·5127	1·5153	1·5186	1·5214	1·5267	0·0087
Crownglas bis	1·6126	1·6152	1·6185	1·6213	1·6265	0·0087
Flintglas von	1·6038	1·6085	1·6145	1·6200	1·6308	0·0162
Flintglas bis	1·7434	1·7515	1·7623	1·7723	1·7922	0·0289

Jenenser Gläser (5)		D	Mittlere Dispersion zwischen C und F. $n_F - n_C$
Borosilicat Crown	Fabrications-No. O. 599	1·5069	0·0081
Leichtes Phosphat Crown	„ O. 225	1·5159	0·00737
Silicat Flint	„ O. 230	1·6014	0·01415
Schweres Silicat Flint	„ O. 102	1·6489	0·01919
„ „ „	„ O. 192	1·6734	0·02104
„ „ „	„ O. 41	1·7174	0·02434
„ „ „	„ O. 113	1·7371	0·0260
„ „ „	„ O. 165	1·7541	0·02743
Sehr schweres Silicat Flint	„ O. 198	1·7782	0·02941
Schwerstes Silicat Flint	„ S. 57	1·9626	0·04882

NB. Bei Wasser wächst der Brechungsexponent bei Temperaturerhöhung um 1° um 0·0001, bei CS_2 wächst n_0 um 0·008.

Aus der Reihe der Jenenser Gläser sind nur einige wenige angeführt; die beiden letzten haben die specifischen Gewichte 4·99 bezw. 6·33.

II. Diffractionsmethode.

Die direkte Methode zur Bestimmung der Wellenlänge des zu untersuchenden Lichtes wird am besten mit einem Spectrometer ausgeführt, auf dessen Tischchen ein Gitter so gestellt wird, dass die Gitterplatte senkrecht zur Axe des Collimators und des Fernrohres steht. Aus der Theorie der Beugung des Lichtes (vergl. Lehrbücher der Physik) folgt dann, dass die Wellenlänge des zu untersuchenden Lichtes λ im Spectrum erster Ordnung gegeben ist durch die Gleichung

$$\lambda = l \cdot sin \delta_1$$

und allgemein im Spectrum $m$ter Ordnung durch

$$\lambda = \frac{1}{m} l \cdot sin \delta_m,$$

worin l die »Gitterconstante«, d. i. der Abstand gleichliegender Punkte der Gittertheilstriche und $\delta_1 \delta_2 \ldots \delta_m$ die Ablenkungswinkel zwischen auffallendem und abgelenktem Strahle im Spectrum erster, zweiter bis $m$ter Ordnung bedeuten.

Aus der vorstehenden Gleichung erhellt, dass, je grösser die Wellenlänge des auffallenden Lichtes ist, die Ablenkung, bei einmal fest gegebener Gitterconstante, um so grösser ist. Daraus folgt also, dass bei Gitterspectren das langwellige rothe Licht am stärksten abgelenkt ist, das kurzwellige blaue Licht am wenigsten. Die Reihenfolge der Farben ist also im Beugungsspectrum die umgekehrte wie im Dispersionsspectrum. Weiter zeigt die Gleichung, dass bei zwei verschiedenen Gittern die Ablenkung, welche eine bestimmte Lichtart erfährt, um so grösser ist, je kleiner die Gitterconstante l. Die Gitter zerfallen in zwei Gruppen, die durchlässigen, auf Glas getheilten, und die Reflexionsgitter, auf Spiegelmetall getheilt. Die allgemeine Herstellungsart ist die, dass man die zu theilende Platte auf den Tisch einer guten Theilmaschine festlegt und mit einem Stichel, welcher am Schlitten der Theilmaschine befestigt ist und mit diesem durch die Schraube der Maschine um messbare Distanzen verschoben werden kann, parallele Striche in die Platte ritzt. Gegenwärtig stellt Gitter der Mechaniker WANSCHAFF in Berlin dar, welche 400—800 Striche auf 1 Millim. haben. Gitter aus dieser Werkstatt haben zu den fundamentalen Wellenlängenbestimmungen des astrophysikalischen Observatoriums gedient (6, 7). In neuerer Zeit haben die amerikanischen Reflexionsgitter, welche früher von RUTHERFORD, dann seit 1882 von ROWLAND bei Baltimore hergestellt werden, die älteren Fabrikate bei weitem übertroffen. Die Zahl der Linien, welche auf 1 Millim. dieser Gitter fallen, ist zwar nicht grösser, indessen sind dieselben viel regelmässiger und feiner gezogen. Durch ein eigenthümliches Verfahren ist es Herrn ROWLAND gelungen, die Schraube seiner Theilmaschine fast völlig fehlerfrei zu machen und hierdurch und durch die Feinheit der Striche die hohe Leistungsfähigkeit seiner Gitter zu erzielen.

Die Frage, ob durch weitere Häufung der Strichzahl der Gitter noch wesentliche Fortschritte erzielt werden können, beantwortet ROWLAND (8) verneinend, und in der That weist die obige Gleichung schon darauf hin, dass, wenn $l = \lambda$ wird, also z. B. für rothes Licht $\lambda_r = 0·0007$ Millim. $= l$, dass dann $sin \delta = 1$, $\delta = 90°$ wird, also ein Lichtstrahl, welcher senkrecht auffällt, rechtwinklig zu seiner bisherigen Richtung, also in das Glas des Gitters hineingebeugt wird, also nicht mehr hindurchgeht. In der Theilung der Gitter ist man schon bis $l = 0·00125$ gekommen, man kann also nicht mehr viel weiter gehen.

Unterschiede zwischen Beugungs- und Brechungs-Spectrum.

Beugungs- und Dispersionsspectrum unterscheiden sich abgesehen von der Reihenfolge der Farben noch in andern wesentlichen Punkten. Für das Dispersionsspectrum war

$$n = a + \frac{B}{\lambda_2} \text{ und im Minimum der Ablenkung } n = \frac{\sin\frac{g+D}{2}}{\sin\frac{g}{2}},$$

im Beugungsspectrum erster Ordnung dagegen $l \sin \delta = \lambda$.

Im Prismenspectrum ist also n und damit auch die Ablenkung wesentlich umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlänge, also mit abnehmender Wellenlänge wächst die Ablenkung immer schneller und schneller, im Beugungsspectrum dagegen ist die Ablenkung (strenger der Sinus derselben) proportional der Wellenlänge. Dieser Umstand bedingt, dass im prismatischen Spectrum die Farben grosser Wellenlänge (die rothen Farben) eng zusammengedrängt, die blauen Farben auseinandergezogen sind. Schneidet man also im rothen Theile durch einen in die Bildebene des Spectrums eingefügten Spalt einen Theil des Spectrums aus und verschiebt diesen Spalt, ohne seine Breite zu ändern, in den blauen Theil des Spectrums, so passiren in der ersten Lage denselben viel mehr Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge als in der zweiten. Die gesammte auffallende Energie der Lichtwellen ist also im ersten Falle — gleiche Intensität in beiden Fällen vorausgesetzt — schon desshalb grösser, weil die Zahl verschiedener Lichtwellen, welche den Spalt treffen, grösser ist als im zweiten. Beim Beugungsspectrum dagegen treffen auf einen Spalt von gegebener Breite in allen Theilen des Spectrums die gleiche Zahl von verschiedenen Lichtwellen, die Energievertheilung ist also eine gleichmässige oder normale. Deshalb bezeichnet man auch das Beugungsspectrum als das normale. Diesem Vorzug steht aber der gewichtige Nachtheil des Beugungsspectrums sehr kleiner Helligkeit gegenüber; denn die Theorie ergiebt, dass die im Spectrum $m$ter Ordnung vorhandene Lichtintensität nur $\frac{1}{m^2\pi^2}$ ist, wenn diejenige des den Collimatorspalt passirenden Lichtes gleich Eins gesetzt wird. Demnach enthält also schon das Beugungsspectrum erster Ordnung fast nur den zehnten Theil des ganzen auffallenden Lichtes.

Als allgemeine Regel folgt daraus, dass bei Untersuchung schwach leuchtender Lichtquellen dem prismatischen Spectrum der Vorzug gegeben werden muss, handelt es sich dagegen um Erkennung möglichst feiner Details starker Lichtquellen, so ist das Gitter vorzuziehen.

Die Emission des Lichtes.

I. Feste und flüssige Körper.

a) Emission des Lichtes, hervorgebracht durch Temperatursteigerung.

Die bei weitem häufigste Art, feste und flüssige Körper zum Leuchten zu bringen, ist die Erhitzung auf genügend hohe Temperatur, die Temperatur des Glühens oder Leuchtens. Die qualitative spectralanalytische Untersuchung zeigt, dass bei der beginnenden Rothgluth alle Körper, welche bei dieser Temperatur im festen oder flüssigen geschmolzenen Zustande bestehen, nur rothes Licht aussenden, bei weiterer Temperatursteigerung wächst die Intensität der schon vorhandenen rothen Strahlen und zu ihnen treten allmählich die gelben, grünen, blauen und endlich bei voller Weissgluth auch die violetten hinzu. Das so entstandene Spectrum ist völlig lückenlos, also: alle festen und flüssigen Körper senden, genügend hoch erhitzt, ein continuirliches Spectrum oder Licht aller Wellenlängen aus. Draper (9) hat, indem er verschiedene Metalle, Gesteine, Gläser etc. zu

gleicher Temperatur erhitzte, experimentell den wichtigen Satz bewiesen, dass alle festen und flüssigen Körper auch bei der gleichen Temperatur von etwa 525° C. beginnen, rothes Licht auszustrahlen.

Den DRAPER'schen Satz glaubte in neuerer Zeit F. H. WEBER (10) widerlegen zu können, indem er beobachtete, dass ein Platinblech, welches durch einen electrischen Strom allmählich erhitzt wurde, lange bevor es rothes Licht aussendete, ein »düster-nebelgraues« Licht emittirte, welches im Spectrum an der Stelle lag, wo bei voller Weissgluth das Grün des Spectrums auftrat. Er schloss daher, dass die Lichtemission nicht mit dem rothen Licht beginne und sich einseitig nach dem blauen Ende des Spectrums hin erweitere, sondern dass zuerst die Emission der mittleren grünen Farben beginne und bei Temperatursteigerung das Spectrum nach beiden Seiten hin sich verbreitere. Aehnliche Beobachtungen sind auch schon früher mitgetheilt. Indessen hat H. EBERT (11) nachgewiesen, dass jene Beobachtungen nur dadurch bedingt sind, dass die Reizschwelle des menschlichen Auges für grünes Licht am niedrigsten liegt. Alle Farben gehen bei genügender Intensitätsverminderung in jenes undefinirbare Grau über, das grüne Licht muss bei weitem am stärksten geschwächt werden, um nicht mehr als präcise Farbe zur Empfindung zu gelangen. Umgekehrt tritt daher bei Beginn des Glimmens auch das Grün zuerst in das Stadium, in dem es dem menschlichen Auge als undefinirbares farbloses Grau erscheint. Die Beobachtung WEBER's ist also eine physiologische, nicht eine physikalische.

Die Spectren aller glühenden festen und flüssigen Körper unterscheiden sich demnach nicht in der Art (Wellenlänge) des ausgesendeten Lichtstrahles. Dagegen zeigen sich erhebliche Differenzen bei gleicher Glühtemperatur von Körper zu Körper sowohl in der gesammten Menge des ausgestrahlten Lichtes, wie auch in Bezug auf die relative Helligkeit der einzelnen Spectralfarben, denn diese hängt ab von einer Constante des Materials, dem Emissionsvermögen des betreffenden glühenden Körpers. Dieses ändert sich sowohl mit der Temperatur wie mit der Wellenlänge des Lichtes. Allgemeine Sätze über das Emissionsvermögen der festen und flüssigen Körper können nicht mit Sicherheit angegeben werden. Nur soviel, dass im Allgemeinen ein Körper in um so weisserem Licht erscheint, je höher seine Temperatur ist, weil mit weiterer Temperatursteigerung die blauen und violetten Strahlen im Vergleich zu den schon vorhandenen rothen immer stärker und stärker werden.

Quantitative Spectralanalyse: Die Frage, welche Körper schon bei relativ niedriger Temperatur ein möglichst weisses Licht aussenden und welche Intensität bei verschiedenen Körpern und gleicher Temperatur die verschiedenen Farben haben, bildet ein Hauptkapitel der quantitativen Spectralanalyse und ist für die Beleuchtungstechnik von wesentlichem Interesse. Zur Bestimmung der relativen Helligkeit gleicher Farben verschiedener Lichtquellen bedient man sich der Spectrophotometer, wie sie in neuerer Zeit von VIERORDT (12), GLAN (13) u. A. construirt sind. Das Photometer von VIERORDT besteht aus einem Spectralapparat, dessen Spalt in zwei Theile, einen oberen und einen unteren, getheilt ist, welche Hälften beide unabhängig von einander und messbar verbreitert bezüglich verengert werden können. Ist der obere Spalt von einer Normalkerze beleuchtet, der untere von dem zu untersuchenden leuchtenden Körper, so giebt das Verhältniss der Spaltbreiten, bei welchem der obere und untere Theil gleich hell sind, direkt das Verhältniss der Lichtintensitäten an der Stelle des Spectrums, auf welches der in der Bildebene des Fernrohres befindliche Spalt eingestellt ist. Bei dem Photometer von GLAN werden die durch beide Spalthälften gehenden Lichtstrahlen durch eine eingeschaltete Polarisationsvorrichtung rechtwinklig zu einander polarisirt, bevor sie auf das zerlegende Prisma fallen; ein hinter dasselbe eingefügtes drehbares NICOL'sches Prisma gestattet, das Spectrum der einen Spalthälfte zu verstärken und gleichzeitig das andere zu schwächen, je nachdem die Schwingungsrichtung des Nicols mehr mit der Schwingungsrichtung des Lichtes der oberen oder unteren Spalthälfte zusammenfällt. Bei Gleichheit des oberen und unteren Spectrums ist nach den Gesetzen der Polarisation

$$J_o \sin^2 \alpha = J_u \cos^2 \alpha,$$

wenn α der Winkel ist, unter welchem das NICOL'sche Prisma gestellt, beide Felder gleich hell erscheinen lässt. Das Fernrohr des Apparates trägt, wie bei VIERORDT, in der Bildebene einen Spalt, welcher nur einen bestimmten eng begrenzten Theil des Spectrums zum beobachtenden Auge gelangen lässt. Durch Drehung des Fernrohres um die Achse des Apparates kann dieses und mit ihm Ocularspalt und Nicol auf die verschiedenen Theile des Spectrums eingestellt werden. Eine Scala gestattet in beiden Apparaten die Wellenlänge des Lichtes bei jeder Vergleichung aus der Stellung des Fernrohres mit Hülfe der CAUCHY'schen Dispersionsformel zu berechnen. Das Spectrophotometer von GLAN ist theoretisch einwurfsfreier als das VIERORDT-sche, hat diesem gegenüber aber den Nachtheil grosser Lichtschwäche, weil das die Collimatorspalte passirende Licht durch die Polarisationen erheblich geschwächt wird.

Andere nach ähnlichen Principien construirte Apparate finden sich beschrieben bei KRÜSS (14).

Sind mehrere Lichtquellen zu vergleichen, so bedarf man einer Vergleichs-Lichtquelle als Standard, deren Licht durch ein total reflectirendes Prisma in den unteren Spalt der Photometer hineingelenkt wird. Eine jede Lampe, welche hinreichend constant ist, kann als Vergleichslampe dienen; indessen wird man darauf zu achten haben, dass man das Vergleichsmaass den jeweiligen Versuchsbedingungen anpasst. Das Licht der Gaslampen ist im Allgemeinen reich an rothen Strahlen, dagegen arm an blauem Licht; daher sind die Gaslampen geeignet zum Vergleich mit röthlichen und gelben Lichtquellen. In anderen Fällen empfiehlt sich mehr die Anwendung der mit gewöhnlichem Rüböl gespeisten Moderateurlampen, bei denen die blauen Strahlen im Vergleich zu den rothen kräftiger sind. Denselben Ansprüchen genügen auch die in neuerer Zeit von AUER VON WELSBACH construirten Gaslampen, in denen ein aus Platin-Iridiumdraht hergestelltes Netz, welches mit erdigen Bestandtheilen (Erbium, Didym, Yttrium) imprägnirt ist, in der entleuchteten Gasflamme zum Glühen gebracht wird. Ausserdem sind auch die durch hinreichend constanten electrischen Strom gespeisten Glühlampen im Gebrauch.

Um photometrische Messungen mit anderen Beobachtungen vergleichbar zu machen, muss man sie auf eine allgemein gebräuchliche Einheit reduciren. In England ist noch immer die Normal-Wallrat-Kerze im Gebrauch, welche bei 45 Millim. Flammenhöhe 7·78 Grm. in der Stunde verbraucht; in Frankreich verwendet man die Carcel-Lampe (Bec-Carcel), die mit Rüböl gespeiste Moderateurlampe; ihre Intensität ist nach den Annahmen der Pariser Jury im Jahre 1881 gleich 9·5 Normalkerzen. In Deutschland gebrauchte man die Paraffin-Normal-Kerze, welche bei 50 Millim. Flammenhöhe 7·7 Grm. per Stunde verzehrt; ihre Helligkeit ist ziemlich genau gleich der englischen Normalkerze. In neuerer Zeit ist dieselbe durch die von v. HEFNER ALTENECK (15) construirte Amyl-Acetat-Lampe verdrängt, welche ein sehr constantes, aber an blauen Strahlen armes Licht giebt. Auf dem zweiten Pariser Congress 1885 wurde nach den Arbeiten von VIOLLE diejenige Lichtmenge als Einheit international angenommen, welche 1 Centim.^{2} Platin im Momente des Erstarrens aussendet. W. v. SIEMENS (16) hat den zehnten Theil dieser Lichteinheit dadurch bequem und practisch hergestellt, dass er hinter einer Oeffnung, welche genau 0·1 Centim.^{2} gross ist, einen dünnen Streifen von Platinblech legt und diesen durch einen elektrischen Strom zum Glühen bringt. Die Lichtmenge, welche im Moment des Durchschmelzens von dem Platinblech emittirt wird, dient als Einheit. Die Schwierigkeit der Behandlung der Platin-Licht-Einheiten hat bisher ihre allgemeinere Verwendung verhindert.

Grenzen des Spectrums glühender Körper. Die Grenzen des sichtbaren Spectrums eines glühenden Körpers sind durch den menschlichen Sinnesapparat gezogen. Im allgemeinen kann das normale menschliche Auge Aetherschwingungen einerseits bis zur Wellenlänge 800 $\mu\mu$, andererseits bis etwa 375 $\mu\mu$ noch als Licht wahrnehmen. Für das Auge des sogen. Farbenblinden ist im Allgemeinen die Grenze meistens nach dem rothen Ende des Spectrums enger gezogen. Ausser diesen sichtbaren Strahlen bestehen aber noch ebenso Aetherwellen sowohl mit grösserer Wellenlänge als die rothen, die ultrarothen Strahlen, als auch mit kleinerer, die ultravioletten Strahlen.

Die ultrarothen Strahlen können vornehmlich durch ihre Wärmewirkung nachgewiesen werden. In neuerer Zeit ist von LANGLEY (17) die Existenz von Strahlen bis zur Wellenlänge

5·3 μ, also etwa der 10fachen Wellenlänge des grünen Lichtes, von H. RUBENS (18) bis zur Wellenlänge 5·75 μ nachgewiesen worden. Die hochinteressanten Resultate dieser Arbeiten fallen mehr in das Gebiet der Wärmestrahlung.

Die ultravioletten Strahlen des Spectrums äussern ihr Bestehen durch ihre photographische Wirksamkeit (vergl. diesen Abschnitt). Die kürzeste Aetherschwingung, welche vermittelst der Photographie wahrgenommen ist, ist $\lambda = 185\ \mu\mu$.

b) Lichtemission fester und flüssiger Körper ohne Temperatursteigerung.

Die hierher gehörenden Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz werden im Zusammenhang mit der Absorption besprochen werden.

II. Lichtemission glühender Gase und Dämpfe.

Während alle festen und flüssigen Körper beim Leuchten Strahlen aller Wellenlängen aussenden und durch die prismatische Zerlegung ein continuirliches Spectrum ergeben, ändert sich dieses Spectrum durchaus, wenn die Erhitzungstemperatur so hoch gestiegen ist, dass der Körper im Dampf- oder Gaszustande während des Leuchtens besteht. Dann sendet er nicht mehr Licht aller Wellenlängen, sondern nur Licht ganz bestimmter einzelner Wellenlängen aus; die prismatische Zerlegung des Lichts giebt also ebenso, wie die Zerlegung durch Diffraction, nur an den Stellen in der Bildebene des Spectrums (cfr. pag. 4) ein Bild des Collimatorspaltes, nach welchen hin die einzelnen vom dampfförmig-leuchtenden Körper ausgehenden Strahlen gebrochen bezw. gebeugt werden. Man erhält also einzelne diskrete, den emittirten Strahlen entsprechende Spaltbilder oder ein diskontinuirliches Spectrum. Die Thatsache, dass leuchtende Dämpfe nur bestimmte Strahlen aussenden, war schon seit Anfang dieses Jahrhunderts u. A. TALBOT, FOUCAULT, ANGSTRÖM, STOKES (19) bekannt. KIRCHHOFF und BUNSEN (20) entdeckten 1859—1861 den folgenden fundamentalen Satz, welcher in den bis dahin nicht verstandenen Beobachtungen die Gesetzmässigkeit erkennen liess.

»Jeder Dampf oder gasförmige Körper strahlt bei seiner Erhitzung Licht aus, welches nur Strahlen von einzelnen bestimmten Wellenlängen enthält, und diese Wellenlängen sind für jede Substanz charakteristisch, indem nur sie allein diese Strahlen aussendet. Die Beschaffenheit des von den Dämpfen ausgesendeten Lichtes ist, wenn nicht ganz, so doch fast ganz unabhängig von der Temperatur und dem Druck des Dampfes.«

Der zweite Theil dieses fundamentalen Satzes hat allerdings in Folge späterer Erfahrungen wesentlich eingeschränkt werden müssen, der erste Theil jedoch nicht; er ist das Fundament der spectralanalytischen Untersuchungsmethode. Denn wenn jeder Dampf sein besonderes Spectrum zeigt, welches aus bestimmten für ihn charakteristischen hellen Linien (Spaltbilder) besteht, so muss umgekehrt auch aus der Anwesenheit einer oder mehrerer bestimmter Linien mit aller Sicherheit auf das Vorhandensein der Substanz im Dampfe geschlossen werden, der jene Linien eigenthümlich sind.

Es trat naturgemäss nach Feststellung dieses Satzes die Nothwendigkeit hervor, für die bekannten Elemente die ihnen eigenthümlichen Spectren genau und scharf zu bestimmen, damit man umgekehrt aus einem Spectrum einer unbekannten Substanz die sie zusammensetzenden Elemente erkennen konnte.

Im folgenden sollen zunächst die Methoden angegeben werden, deren man sich zur Herstellung leuchtender Dämpfe und Gase bedient, dann die Resultate der Beobachtung im allgemeinen; die speciellen Resultate sind in dem zweiten Theile dieses Artikels enthalten.

Methoden zur Herstellung leuchtender Dämpfe und Gase. Je nach der Temperatur, bei der die zu untersuchende Substanz in Dampf übergeführt werden kann, bedarf man höher oder niedriger temperirter Wärmequellen. Zur Untersuchung von Salzen benutzt man den von BUNSEN construirten und nach ihm benannten Brenner, in dem man das zu untersuchende Salz an einen Platindraht, der an seinem Ende zu einer Oese zusammengedreht ist, zu einer Perle anschmilzt und es dann in die entleuchtete Flamme des Brenners einführt. Je nachdem das Salz leichter oder schwerer flüchtig ist, tritt eine lebhaftere oder schwächere Färbung der Flamme ein, der auf dieselbe gerichtete Spectralapparat lässt also ein mehr oder minder deutliches Spectrum erkennen. Im allgemeinen eignen sich die Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen am besten; hat man ein andres Salz, so kann man die Perle dieses Salzes mit etwas HCl anfeuchten, oder auch, was vielfach gute Dienste thut, ein dünnes Glasröhrchen mit etwas HCl füllen und es mit seinem offenen Ende so in die Nähe des BUNSEN-Brenners stellen, dass Salzsäuredämpfe in denselben hineindiffundiren. Die so mit Salzsäuredämpfen gesättigte Flamme bringt meistens die schwerer flüchtigen Salze, ja selbst reine Metalle zum Verdampfen.

Ebenso bedient man sich namentlich zur dauernden Herstellung ein und desselben Spectrums oft der Methode, die dem Brenner zuzuführende Luft durch einen Ballon oder Rohr streichen zu lassen, in dem man Salzlösung oder auch Staub festen Salzes fein zerstäubt hat.

Die Untersuchung der Spectren der schwerer flüchtigen Metalle kann in einzelnen Fällen mit dem mit Salzsäuregas gesättigten BUNSEN-Brenner (s. o.) ausgeführt werden, meistens bedarf man jedoch der heisseren Wärmequellen, also des Knallgasgebläses oder des elektrischen Funkens oder endlich des Bogenlichtes. Den elektrischen Funken kann man mit Hilfe einer Influenzmaschine oder eines Inductionsapparates gewinnen; in beiden Fällen empfiehlt es sich, zu beiden Conduktoren der Influenzmaschine oder den Enden der sekundären Spirale des Inductionsapparates einige Leydener Flaschen hinzuzuschalten, damit die Mengen der Elektricitäten, welche sich im Funken ausgleichen, sich in diesem erst ansammeln und dann im Funken sich plötzlich die gesammten aufgespeicherten Elektricitätsmengen entladen und dadurch eine der grösseren Menge entsprechende grössere Wärmeentwicklung stattfindet. Die Funken lässt man zwischen spitzen Polen überspringen, welche aus dem zu untersuchenden Metalle verfertigt und gut vor dem Spalt des Spectralapparates aufgestellt sind.

Steht elektrisches Bogenlicht zur Verfügung, so bringt man in die untere ausgehöhlte Kohle der Lampe, welche man zum positiven Pole macht, eine kleine Quantität der zu untersuchenden Metalle: Die Regulirung der Lampe muss dann allerdings mit der Hand geschehen.

Zur Untersuchung permanenter Gase benutzt man die elektrische Entladung in den sogen. GEISSLER'schen Röhren. Dieselben sind in jeder Handlung physikalischer und chemischer Apparate mit den häufigsten Gasen gefüllt erhältlich. Dieselben werden am bequemsten durch den Funken eines Inductionsapparates ohne Zuschaltung Leydener Flaschen zum Leuchten gebracht. Ist man auf eigene Herstellung und Füllung mit dem zu untersuchenden Gas angewiesen, so mögen folgende Bemerkungen von Nutzen sein. Die Form der Röhre wählt man passend aus zwei weiteren Röhren an den Enden, welche durch ein capillares Rohr in Richtung ihrer Achse verbunden sind. Der enge Theil wird, da in ihm das Licht der elektrischen Entladung zusammengedrängt ist, am intensivsten leuchten und wird vor dem Spalt des Spectralapparates nachher als Lichtquelle benutzt. An die weiteren Enden des Rohres sind je ein seitliches Rohr angeblasen, von denen das eine zur Quecksilberluftpumpe führt, das andere zum Einleiten des zu untersuchenden Gases dient. Die Elektroden wähle man, sofern chemische Gründe das nicht verbieten, aus Aluminiumdrähten, welche in Platindrähten enden. Mit den Platindrähten werden die Elektroden in die weiteren Endstücke des Rohres in Richtung der Achse eingeschmolzen. Das so zusammengeblasene Rohr wird an die Quecksilberluftpumpe angeschmolzen und evacuirt. Hiernach erhitze man das Rohr oder lasse den Funken eines Inductionsapparates hindurchschlagen, damit die an den Wandungen haftende Luft sich loslöst und durch wiederholtes Auspumpen entfernt werden kann. Diese Operationen wiederhole man mehrfach und leite das zu untersuchende Gas, welches gut getrocknet sein muss, in das Rohr ein. Mehrfache Wiederholung von Zuleiten und Wiederauspumpen des Gases sichert die Reinheit des Spectrums, ebenso wie die Vermeidung jedes mit Fett gedichteten Hahnes oder Schliffes in der Pumpe und

den Verbindungen, weil aus ihm sich Kohlenwasserstoffe in das Vacuum verflüchtigen. Das letzte Auspumpen darf nicht bis zur äussersten Grenze getrieben werden, weil dann die elektrische Entladung nicht mehr leuchtet, vielmehr muss das Gas in dem GEISSLER'schen Rohre noch einen Druck von einigen Millimetern Hg haben. Lässt man während des Pumpens die Entladungen vor sich gehen, so kann man den günstigsten Moment für das Abschmelzen des Rohres von Pumpe und Zuleitungen bequem abpassen.

Die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reaction übersteigt bei weitem die Grenzen jeder anderen chemischen Reaction. Nach KIRCHHOFF und BUNSEN lassen sich im BUNSEN-Brenner durch das Spectroskop noch folgende kleinste Gewichtsmengen erkennen:

Name	kleinste erkennbare Gewichtsmenge
Cs	$\frac{1}{25000}$ Milligrm.
Rb	$\frac{1}{7000}$ "
K	$\frac{1}{3000}$ "
Na	$\frac{1}{14000000}$ "
Li	$\frac{1}{600000}$ "
Ba	$\frac{1}{3000}$ "
Sr	$\frac{1}{30000}$ "
Ca	$\frac{1}{50000}$ "

Weitere derartige Bestimmungen sind namentlich für die Metalle im Inductionsfunken von CAPPEL (21) ausgeführt.

Die grosse Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reaction, welche aus den mitgetheilten Zahlen hervorgeht, lässt einen grossen Vorzug derselben erkennen, macht aber auch zugleich auf eine Schwierigkeit aufmerksam. Der Vorzug besteht darin, dass auch die kleinsten Gewichtsmengen einer Substanz zur spectroskopischen Untersuchung genügen. Andererseits können aber leicht auch minimale Verunreinigungen einer Substanz den falschen Schluss herbeiführen, dass das von den Verunreinigungen herrührende Licht dem Spectrum der zu untersuchenden Substanz zukomme. Die ausserordentlich hohe Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reaction für Na brachte es mit sich, dass KIRCHHOFF und BUNSEN stets die gelben Na-Linien beobachteten, welchen Körper sie auch in die Flamme des Brenners brachten. Dieser Umstand schien den Schluss nicht zuzulassen, dass jeder Substanz ein ihr eigenthümliches Spectrum zukäme. Erst nach Erkennung der grossen Empfindlichkeit für Na wurde es klar, dass das Auftreten der Na-Linien neben den anderen nur Verunreinigungen zuzuschreiben sei, welche durch keine Mittel ausgeschlossen werden konnten.

Uebersicht der Resultate im Allgemeinen.

Um die Resultate der spectralanalytischen Untersuchung leuchtender Dämpfe und Gase im allgemeinen zu übersehen, empfiehlt es sich, von vornherein sich die Anschauungen über den Bau der Körpermolekeln und über das Wesen von Licht und Wärme gegenwärtig zu halten, zu denen allerdings in erster Linie die Ergebnisse der Spectralanalyse erst geführt haben.

Wir nehmen an, dass alle Körper aus gesonderten Molekeln bestehen, die ihrerseits wiederum aus einzelnen für sie charakteristischen Atomen oder Atomgruppen gebildet sind. Im festen und flüssigen Zustande bestehen zwischen den einzelnen Molekeln der Körper mehr oder minder feste molekulare Zusammenhänge, welche sich in den elastischen Eigenschaften bei festen Körpern, in der Volumenbeständigkeit oder Incompressibilität und den Capillaritätserscheinungen bei Flüssigkeiten offenbaren. Für gas- und dampfförmige Körper nehmen wir an, dass, wenn ihre Dichte nicht sehr gross ist, die einzelnen Molekeln völlig von einander unabhängig sind. Die Wärme besteht nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie, die streng nur aus dem Verhalten gasförmiger Körper abgeleitet sind, aus einer Bewegung der einzelnen Molekeln und zwar einer fortschreitenden der Molekel als Ganzes und einer inneren aus Schwingungen und Rotationen der einzelnen Atome in der Molekel bestehenden Bewegung.

Diese letztere innere Bewegung in der Molekel muss naturgemäss vom Bau und der Grösse der Molekel abhängig sein, also sowohl von der Art, wie die einzelnen Atome oder Atomgruppen in der Molekel verkettet sind, wie auch von der Schwere der Atome. Diese Grössen bestimmen die Eigenschwingungen der Molekel. Indem wir nun einen Körper erhitzen bis zu seiner Leuchttemperatur, steigern wir die Intensität der inneren schwingenden Bewegung so sehr, dass der Lichtäther, von dem wir annehmen, dass er den Raum zwischen den einzelnen Molekeln ausfüllt, die Schwingungen der Molekeln aufnimmt und in die schwingende Bewegung kommt, welche wir Leuchten nennen.

Bei festen und flüssigen Körpern sind durch die Art des molekularen Zusammenhanges die Molekeln nicht frei, sie werden allerdings bei gegebener Temperatur suchen, translatorische und schwingende Bewegungen auszuführen. Die freie Weglänge der translatorischen Bewegung ist aber bei dem engen molekularen Zusammenhange jedenfalls sehr klein; bevor also die periodisch schwingende Bewegung sich auszubilden Zeit gefunden hat, wird die Molekel während der gleichzeitigen fortschreitenden Bewegung mit einer anderen zusammenstossen. Hierdurch wird die getroffene Molekel unregelmässig erschüttert und daher die Ausbildung der Eigenschwingungen gehemmt werden. So kommen also alle Molekeln in einen Zustand völlig ungeordneter Bewegung nach dem von v. Helmholtz gebrauchten klassischen Ausdruck, alle Molekeln werden in endlicher Zeit alle nur möglichen Schwingungen ausführen. Ebenso wird also der sie umgebende Lichtäther in Schwingungen jeder Schwingungsdauer, deren die Molekel fähig war, versetzt werden, wir beobachten also Aetherschwingungen jeder Schwingungsdauer oder Wellenlänge, erhalten also ein continuirliches Spectrum, dessen Strahlen wir theils als Wärme, theils als Licht, theils endlich durch die chemische Reaction wahrnehmen.

Durchaus anders liegen aber die Verhältnisse bei gas- oder dampfförmigen Körpern; denn hier sind die einzelnen Molekeln nicht durch einen engen molekularen Zusammenhang an einander gekettet, die Molekeln können viel weitere Weglängen bei der freien translatorischen Bewegung ausführen, bis sie mit einer anderen Molekel zusammenstossen. Demgemäss ist auch die Zeit, während welcher die Eigenschwingung der Molekel sich ausbilden kann, eine viel grössere, ja sie überwiegt gegen die kurze Zeit der einzelnen Stösse, während welcher die Eigenschwingungen durch die Unregelmässigkeit ganz oder theilweise vernichtet werden. Das Maass der Unordnung der Bewegung ist also ein viel kleineres als im festen oder gasförmigen Zustande. Demgemäss werden auch diejenigen periodischen Bewegungen, welche der Molekel eigenthümlich sind, auf den Lichtäther in überwiegender Stärke übertragen werden und die diesen Schwingungen entsprechenden beobachten wir in dem Linienspectrum der einzelnen Substanzen.

Aus den vorstehenden Grundanschauungen folgt, dass einer jeden Verbindung, welche bei der Temperatur des Leuchtens bestehen kann, ein ihr eigenes Spectrum zukommen muss. Thatsächlich beobachteten aber Kirchhoff und Bunsen, indem sie die Chloride, Bromide und Jodide einer Reihe von Elementen, wie Na, K, Sr, Ba und andere in die Flamme des Bunsen-Brenners brachten, stets dasselbe Spectrum, gleichgültig welche Verbindung des Metalles angewendet war. Sie schlossen daher, dass das in den Brenner gebrachte Salz bei der hohen Temperatur dissociirt sei und das auftretende Spectrum dem metallischen Bestandtheile zukomme.

Später haben jedoch Mitscherlich (22) und vornehmlich Lokyer (23) nachgewiesen, dass bei geeigneten Vorsichtsmaassregeln die Spectra verschiedener Salze ein und desselben Metalles verschieden seien. Lokyer untersuchte das Chlorid, Bromid und Jodid des Strontiums, für welche Kirchhoff und Bunsen stets dasselbe Spectrum erhalten hatten in dem kältesten elektrischen Funken, den er ohne Hinzuschaltung von Leydener Flaschen erhalten konnte und umgab die Funkenbahn mit einer Wasserstoffatmosphäre. Bei dieser Versuchsanordnung zeigten in der That die Verbindungen verschiedene Spectren; die Verschieden-

heiten verschwanden wieder, wenn durch Hinzutritt von Luft oder Sauerstoff die Möglichkeit zum Zerfall der Verbindung geboten war.

Hierdurch ist der Beweis sicher erbracht, dass in der That jeder Verbindung, welche bei der Temperatur der Lichtemission überhaupt existirt, auch ihr eigenes Spectrum zukommt; zugleich ist aber auch eine wesentliche Schwierigkeit aufgedeckt, nämlich die, in jedem einzelnen Falle zu entscheiden, ob das beobachtete Spectrum einer Verbindung des Elementes zukommt oder diesem selbst. Die Entscheidung dieser Frage ist in vielen Fällen unsicher.

Einfluss der Temperatur und des Druckes: In dem vorn citirten Satze von KIRCHHOFF und BUNSEN ist wenigstens innerhalb weiter Grenzen ein Einfluss von Temperatur und Druck auf die Spectren der einzelnen Substanzen verneint. Die erweiterten Forschungen von MITSCHERLICH, PLÜKER und HITTORF (24), ROSCOE (25), LOKYER u. a. haben indessen erwiesen, dass ein solcher Einfluss unzweifelhaft in weitem Maasse vorhanden ist. Denn zwischen dem continuirlichen Spectrum eines Körpers, etwa eines Metalles, welches bei relativ niedrigen Temperaturen auftritt, und dem Linienspectrum desselben, welches erst bei solchen Temperaturen auftritt, welche über der Verdampfungstemperatur des Metalles liegen, besteht noch eine dritte Art von Spectren, welche nicht ein völlig discontinuirliches Aussehen bieten, sondern aus lichten Banden bestehen, innerhalb deren helle Theile sich von weniger hellen abheben. Diese Spectren nennt man Bandenspectren. Dieselben zeigen namentlich bei Elementen oft eine sehr regelmässige Schattirung; der Rand des einen Bandes ist hell und schattirt sich allmählich nach dem anderen Rande hin ab bis fast zur Dunkelheit. Dann folgt wiederum ein solches Band mit hellem Streifen beginnend u. s. f. Solche Spectren machen den Eindruck einer kannelirten Säule, deren hervorspringende Kanten hell erleuchtet sind, während die tiefer liegenden Theile mehr im Schatten liegen. Deshalb nennt man diese Spectren auch kannelirte Spectren.

Es ist bis auf den heutigen Tag noch eine Streitfrage, welches die Ursache des Auftretens der Bandenspectren ist. Dass eine mittlere Temperatur zwischen der des continuirlichen und des discontinuirlichen Spectrums zu ihrem Auftreten erforderlich ist, wird allseitig zugegeben; indessen besteht die Streitfrage, ob die gegen die Temperatur des Linienspectrums geringere des Bandenspectrums direkt in Folge geringerer Ordnung der molekularen Bewegung das Bandenspectrum hervorbringt, oder ob dadurch, dass in dieser mittleren Temperatur Licht aussendende Verbindungen des Metalles bestehen, die Bandenspectren also specifische Verbindungsspectren oder Spectren specifischen molekularen Baues sind.

Die erstere Anschauung vertritt A. WÜLLNER (26). Er ist der Ansicht, dass bei der mittleren Temperatur die Molekeln gemäss den Anschauungen der kinetischen Gastheorie, die vorn auseinandergesetzt sind, mit geringerer Geschwindigkeit aneinander prallen, die materiellen und die Aethertheilchen in schwingende Bewegung gerathen und dass diese Schwingungen das Bandenspectrum liefern. Erst wenn die Temperatur eine erheblich höhere geworden ist, die Molekeln also mit erheblich grösserer Geschwindigkeit gegen einander fliegen, gerathen die Complexe, die wir als Atome ansehen, gegen einander in Schwingung und diese Schwingungen geben die Linien des Linienspectrums. Den experimentellen Beweis zu dieser Anschauung tritt WÜLLNER dadurch an, dass er den Uebergang der Bandenspectren von H, O, N in das Linienspectrum beobachtet. Das Bandenspectrum tritt in GEISSLER'schen Röhren auf bei relativ geringen Verdünnungen, erst bei fortgesetzter Evacuirung gesellen sich zu den Banden die charakteristischen Linien des Linienspectrums anfänglich wenig hell, um dann schnell an Helligkeit zuzunehmen. Die Schwierigkeit, aus diesen Versuchen sichere Schlüsse zu ziehen, liegt in unserer mangelhaften Kenntniss von der Elektricitätsleitung in den Gasen, der Abhängigkeit der Temperatur von dem Druck und der Stromstärke und den damit zusammenhängenden Fragen.

Die zweite Erklärungsweise ist vornehmlich durch LOKYER, SCHUSTER, ROSCOE und in

Deutschland durch H. KAYSER (27) vertreten. Sie nimmt an, dass den drei verschiedenen Arten der Spectren auch wirklich drei verschiedene Arten im molekularen Bau des schwingenden ponderablen Theilchens entsprechen. Um das Bestehen des Bandenspectrums der Elemente zu erklären, muss diese Anschauung annehmen, dass allotrope Modificationen auch für die Elemente wie H, O, N bei verschiedenen Temperaturen bestehen; denn nur wenn die Molekel eine physikalisch ganz andere geworden ist, können nach dem KIRCHHOFF'schen Satze, nach welchem jedem Körper sein ganz specifisches Spectrum zukommt, andere Spectren auftreten. Eine wesentliche Stütze erhält diese Ansicht durch den von LOKYER erbrachten Beweis, dass die Spectren der einzelnen Verbindungen des Sr bei genügender Sorgfalt (s. vorn) von einander verschieden und Bandenspectren sind.

Ausser dem Einfluss von Temperatur und Druck auf die Spectren, der sich in den verschiedenen Arten der Spectren kund giebt, ist aber auch innerhalb jeder Hauptstufe ein merklicher Einfluss von Temperatur und Druck vorhanden. Der Einfluss erhöhter Temperatur zeigt sich besonders darin, dass namentlich im Linienspectrum die Linien kürzerer Wellenlänge bei steigender Temperatur immer heller werden, verglichen mit denen längerer Wellenlänge; der Einfluss erhöhten Druckes bei gleichbleibender Temperatur darin, dass die Linien im allgemeinen breiter und verwaschener werden, auch manchmal wie beim Wasserstoff nach WÜLLNER sich so verbreitern, dass sie in das Bandenspectrum übergehen. Hierbei ist indessen zu bemerken, dass der Einfluss des Druckes sich schwer von dem der Temperatur trennen lässt, denn wenn in einem GEISSLER-schen Rohre der Druck vermehrt wird bei sonst gleichmässiger elektrischer Entladung, so ist nothwendig mit erhöhtem Druck Widerstandsänderung und damit auch Temperaturänderung in unübersehbarer Weise bedingt.

LOKYER's lange und kurze Linien. In äusserst einfacher und erfolgreicher Weise hat LOKYER (29) den Einfluss von Temperatur und Druck auf die Linienspectren nachgewiesen. Entwirft man von einem elektrischen Flammenbogen, dessen Kohlen horizontal gestellt und mit einer Salzlösung imprägnirt, oder dessen eine Kohle mit einem Metall beschickt ist, durch eine Linse ein Bild auf den vertikalen Spalt eines Spectralapparates, so wird dieser Spalt das Bild vertikal durchschneiden, auf der Mitte des Spaltes werden Punkte abgebildet, welche in der Mitte des Flammenbogens liegen, während auf den oberen und unteren Theil des Spaltes Bildpunkte entfallen, welche den äusseren Partien, der Aureole des Bogens, entsprechen. Der innere Theil des Flammenbogens ist aber heisser als die äussere Aureole, folglich muss die Mitte des durch das Fernrohr des Spectralapparates beobachteten Spectrums die Merkmale zeigen, welche den Temperatur- und Druckverhältnissen in der Mitte des Flammenbogens entsprechen, während die oberen und unteren Partieen des Bildes im Fernrohr das Spectrum der zu untersuchenden Substanz bei den Temperatur- und Druckverhältnissen der Aureole geben. Statt des Flammenbogens kann man auch ebenso den Funken eines Inductionsapparates unter Hinzuschalten Leydener Flaschen benutzen.

Die Erscheinung, welche sich dann im Apparat zeigt, ist die in Fig. 315 dargestellte, welche LOKVER an einem Salzgemisch von Sr und Ca im Flammenbogen beobachtete. Man erkennt, dass in der Mitte des Bildes, also auch in der Achse des Flammenbogens die Zahl der Linien eine sehr grosse ist, dieselben aber nicht alle bis zu den oberen und unteren Enden des Bildes gehen, sondern manche nur kurz und andere lang sind. Die langen Linien sind meistens in der Mitte verbreitert, ja manchmal so stark, dass sie sich in der Mitte zu zwei Linien spalten, welche durch einen dunklen Raum getrennt sind.

Die Deutung der Erscheinung ist nach LOKYER folgende: In der Mitte des Flammenbogens ist der leuchtende Dampf sowohl heisser wie auch dichter und endlich auch reiner. Demgemäss werden also die kurzen Linien des Metalls zu ihrem Bestehen diese drei Umstände oder auch nur einen derselben nöthig haben, also vornehmlich die erhöhte Temperatur. Die langen Linien sind dagegen Linien, welche bei relativ niedriger Temperatur schon bestehen können, sie sind also Linien, die man leichter beobachtet. Sie bestehen naturgemäss auch bei höheren Temperaturen, also in der Mitte des Flammenbogens; da aber hier der Dampf dichter ist, tritt dieselbe Erscheinung ein, wie bei Erhöhung des Druckes, eine Verbreiterung der Linien.

Bei der gewöhnlichen Methode der Spectralbeobachtung unterscheiden sich die Linien durch grössere oder geringere Helligkeit, man würde daher leicht zu dem Schluss neigen, dass die langen Linien den hellen entsprechen, die kürzeren den lichtschwächeren. Indessen ist dies durchaus nicht immer der Fall, denn bei Anwendung der LOKYER'schen Methode zeigt es sich oft, dass die langen Linien nicht immer die hellsten sind, sondern oft von kurzen, aber intensiven Linien überstrahlt werden.

Die Methode von LOKYER zeigt so auf einen Blick die Abhängigkeit der Spectralerscheinungen von Druck und Temperatur und ist daher von grosser wissenschaftlicher Bedeutung geworden. Allerdings muss hervorgehoben werden, dass die mechanische Erklärung der Erscheinung auf dem Boden der Grundanschauung der kinetischen Gastheorie in einzelnen Punkten Schwierigkeiten begegnet.

(Ch. 315.)

Digitized by Google

Harmonische Beziehungen zwischen den Linien eines Spectrums. Die Idee, dass zwischen den einzelnen Linien des Spectrums einer Substanz irgend welche Beziehungen bestehen könnten, lag nahe. Denn wenn in der That die von einem leuchtenden Körper ausgesandten Lichtwellen bestimmten Schwingungszuständen in der Molekel entsprechen, so wird man weiter auch annehmen müssen, dass diese Schwingungszustände durch bestimmte Gesetzmässigkeiten unter einander zusammenhängen. Nach den aus der Akustik bekannten Verhältnissen kann z. B. eine Seite so schwingen, dass sie als Ganzes schwingt, also ihren Grundton von der Schwingszahl n angiebt, dann aber auch so, dass sie $2n$, $3n$, $4n$ u. s. w. Schwingungen in Unterabtheilungen ausführt, also die Reihe der harmonischen Obertöne angiebt. Es lag nahe, zu versuchen, ob sich ähnliche Verhältnisse auch in den Schwingungszahlen oder den Wellenlängen des von einer leuchtenden Substanz ausgesendeten Lichtes entdecken liessen. Naturgemäss konnte man die möglichst einfachen Verhältnisse nur bei den Linienspectren, also bei dem leuchtenden Gaszustande erwarten und auch hier werden die Beziehungen nicht einfach sein, denn die Schwingungen, welche ein leuchtender Dampf emittirt, sind nach unseren Anschauungen bedingt durch die Art des Zusammenhanges der Atome in der Molekel, dieser ist aber sicherlich ein complicirter. Die erste Bemerkung in dieser Richtung rührt von STONEY (28) her, welcher fand, dass die 3 Wasserstofflinien H_α, H_β und H_δ der 20., 27. und 32. Oberton einer gemeinsamen Schwingung von der Wellenlänge 13127·714 $\mu\mu$ sei. Indessen passte schon die Linie H_γ nicht in die Reihe hinein. Aehnliche vereinzelte Bemerkungen rühren von SOREL, SCHUSTER, MASCART, REYNOLDS her und endlich von BALMER (29), welcher zeigte, dass die Wellenlängen der 4 sichtbaren Wasserstofflinien sich darstellen lassen durch die Formel

$$\lambda = A \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

wo m die Reihe der ganzen Zahlen von 3—6 durchläuft und $A = 364{\cdot}2205\ \mu\mu$ ist. Diese Bemerkung gewann an Bedeutung, als es sich zeigte, dass auch die unsichtbaren, durch die Photographie sicher bestimmbaren Wellenlängen des Wasserstoffs sich durch dieselbe Formel darstellen lassen, wenn man m die Werthe von 7 bis 16 giebt.

In neuester Zeit haben die Herren KAYSER und RUNGE (30) das Studium der harmonischen Beziehungen in den Spectren der Elemente systematisch angegriffen und gefunden, dass wenn man nicht die Wellenlänge, sondern die den Wellenlängen umgekehrt proportionalen Schwingungszahlen n einführt, die allgemeine Formel

$$n = A + \frac{B}{m} + \frac{C}{m^2} + \frac{D}{m^2} + \ldots$$

die Linien sehr vieler Elemente darstellt, wenn man für m nach einander die Reihe der ganzen Zahlen einsetzt; der Formel folgen z. B. die Linienspectren von K, Na, Li, Tl, Mg, Al, Ca u. a. Die Untersuchungen sind lange noch nicht abgeschlossen, haben aber schon jetzt viel interessante Resultate ergeben.

II. Die Absorption des Lichtes.

Geht ein Lichtstrahl durch ponderable Substanzen, so wird stets eine gewisse Quantität des Lichtes von der Substanz absorbirt. Wir scheiden die Substanzen, je nachdem sie in dickeren oder dünneren Schichten das auffallende Licht absorbiren, in zwei grosse Klassen, die durchsichtigen und undurch-

sichtigen. Die Absorption des Lichtes kann sich auf alle Farben des auf die Substanz fallenden Lichtes, also auf alle Wellenlängen gleichmässig erstrecken; in diesem Falle ist dann der Körper selbst farblos, mehr oder weniger intensiv grau. Die Absorption kann aber ebenso sich nur auf bestimmte eng begrenzte Lichtarten erstrecken, der Körper übt also eine bestimmte, ihm eigenthümliche auswählende Absorption aus; in diesem Falle erscheint er selbst in durchfallendem Lichte farbig in der Farbe, welche zu der oder den absorbirten Farben complementär ist.

Die Absorptionserscheinungen in Licht absorbirenden Substanzen sind für diese Substanzen ebenso charakteristisch, wie die Emissionserscheinungen, indem einer jeden bestimmten Substanz eine ihr eigenthümliche Absorption des Lichtes zukommt und an ihr erkannt werden kann.

Aus diesem Erfahrungssatze geht hervor, dass die Untersuchung der Absorption des Lichtes genau ebenso wie die Emission zur Erkennung der Substanz dienen kann, also die Absorptionsanalyse von gleicher Wichtigkeit ist wie die Emissionsanalyse.

Die Menge des von einer Substanz absorbirten Lichtes ist, wie die einfachste Erfahrung zeigt, abhängig von der Dicke der absorbirenden Schicht. Wir werden daher zuerst den Einfluss der Dicke der absorbirenden Schicht, dann die Methoden und Apparate zur Beobachtung der Absorption und endlich die Resultate der Beobachtungen im allgemeinen besprechen.

Absorptionsgesetz. Die Gesetze der Absorption des Lichtes haben Roscoe und Bunsen (31) durch folgende zwei experimentell bewiesene Sätze bestimmt.

1. Die Menge des von einem Körper absorbirten Lichtes ist proportional der Menge oder Intensität des auffallenden Lichtes; oder mit anderen Worten: das Verhältniss der Menge des absorbirten Lichtes J' zu der Menge J des auffallenden Lichtes ist von der absoluten Intensität des letzteren unabhängig. Also

$$\frac{J'}{J} = Const.$$

Hierbei ist zu bemerken, dass das Verhältniss $J':J$ nur constant ist für ein und dasselbe Licht, also nur bei Licht einer bestimmten Wellenlänge, aber mit der Wellenlänge variirt. Die Constante ist also eine Function der Wellenlänge.

2. Gleich dicke Schichten ein und desselben Körpers absorbiren den gleichen Bruchtheil des auf sie fallenden Lichtes bestimmter Wellenlänge.

Diese beiden Sätze führen zur Definition des Absorptionscoëfficienten.

Es bezeichne J_0 die Intensität des auf einen gegebenen Körper von der Dicke Eins = 1 Centim. auffallenden Lichtes von bestimmter Wellenlänge, so wird von diesem Licht ein bestimmter Bruchtheil p absorbirt. Die Intensität des absorbirten Lichtes wird also

$$J' = \frac{1}{p} \cdot J_0.$$

Somit die Intensität des hindurchgegangenen Lichtes:

$$J_1 = J_0 - J' = \frac{p-1}{p} \cdot J_0 = x \cdot J_0,$$

indem zur Abkürzung $\frac{p-1}{p} = x$ gesetzt ist.

Dieses hindurchgegangene Licht falle nun auf eine zweite Schicht desselben Körpers von derselben Dicke Eins = 1 Centim., so wird nach dem Satz 2 ebenso

viel von J_1 absorbirt, wie in der ersten Schicht von J_0. Die Intensität des durch die zweite Schicht hindurchgelassenen Lichtes ist also

$$J_2 = x \cdot J_1 = x^2 \cdot J_0.$$

Dieses Licht J_2 fällt nun auf eine dritte Schicht u. s. f., so ist die durch die $n$te Schicht hindurchgehende Intensität

$$J_n = x^n \cdot J_0,$$

und die durch die n-Schichten absorbirte Lichtmenge:

$$J'_n = J_0 - J_n = (1 - x^n)J_0.$$

Nach der von BEER eingeführten Terminologie bezeichnet man die hier mit x bezeichnete Grösse als den Absorptionscoëfficienten der Substanz, denn diese Grösse giebt das Verhältniss des durch die Dicke $n = 1$ hindurchgelassenen Lichtes zu der Intensität des auffallenden Lichtes an. Um Irrthümer zu vermeiden, empfiehlt es sich, zur Angabe des Absorptionscoëfficienten hinzuzusetzen, für welche Dicke als Einheit derselbe angegeben wird, also für 1 Millim. oder 1 Centim.

R. BUNSEN hat an Stelle des Absorptionscoëfficienten eine andere Grösse, den Extinctionscoëfficienten eingeführt, welcher in Bezug auf die numerische Berechnung einige Bequemlichkeiten bietet. Nach ihm ist der Extinctionscoëfficient das Reciproke der Dicke d der absorbirenden Schicht, durch welche die Intensität des durchgehenden Lichtes J den zehnten Theil der auffallenden Intensität J_0 beträgt. Nach unseren Gleichungen ist also

$$J_d = \frac{1}{10} J_0 = x^d \cdot J_0, \qquad x^d = 10^{-1}; \qquad \frac{1}{d} = -\,log\,x = -\,log\,x$$

und somit der Extinctionscoëfficient C

$$C = \frac{1}{d} = -\,log\,x = -\,log \frac{J_1}{J_0} = log \frac{J_0}{J_1},$$

wenn J_1 die durch die Schicht 1 Centim. hindurchgelassene Intensität bedeutet. Setzt man also die auffallende Lichtintensität $J_0 = 1$ und beobachtet J_1, so ist J_1 stets kleiner als J_0, also $J_0 : J_1$ ein echter Bruch; man hat dann nur den Logarithmus dieses Bruches negativ zu nehmen, d. h. seine Mantisse zu 1 zu ergänzen, um sofort den Extinctionscoëfficienten zu gewinnen.

Beobachtungsmethode: Zur qualitativen Beobachtung der Absorption kann jeder Spectralapparat benutzt werden, indem man zwischen den Spalt desselben und einer Lichtquelle den absorbirenden Körper einschaltet und beobachtet, an welchen Stellen des Spectrums eine merkliche Verdunkelung eintritt. Handelt es sich um messende Versuche, so muss man ein Spectrophotometer (s. pag. 11) verwenden, indem man beide Spalte durch dieselbe Lichtquelle gleichmässig erleuchtet und zwischen den einen Spalt und Lichtquelle den absorbirenden Körper von gemessener Dicke einfügt.

Für Flüssigkeiten erhält man bei jeder grösseren optischen Firma besondere Absorptionsgefässe mit sogen. SCHULTZ'schem Glaskörper. Dieselben bestehen aus einem U-förmig gebogenen Glasstreifen, der auf genau 11 Millim. Breite abgeschliffen ist, die Vorder- und Rückseite des U ist durch mit Federn angepresste plane Glasscheiben verschlossen. Das so entstandene Gefäss wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und in dasselbe ein Glaswürfel oder Parallelepiped hineingelassen aus klarem Glase von genau 1 Centim. Breite, dessen Vorder- und Rückseite gut polirt sind, der sogen. SCHULTZ'sche Glaskörper. Das Gefäss wird dann so vor den Spalt des Photometers gestellt, dass die obere Kante des Glaskörpers mit der Trennungslinie der Spalte zusammenfällt. Das

Licht einer Lichtquelle, welche beide Spalte erleuchtet, passirt dann, um zum oberen Spalt zu gelangen, die Verschlussplatten und eine Flüssigkeitsschicht von 11 Millim. Dicke, um zum unteren Spalt zu gelangen die Verschlussplatten, eine Flüssigkeitsschicht von 1 Millim. Dicke und den SCHULTZ'schen Glaskörper von 1 Centim. Dicke. Da dieser letztere für sich keine merkliche Absorption hervorbringt, ist das in den oberen Spalt gelangende Licht gegen das untere durch die Absorption einer Flüssigkeitsschicht von genau 1 Centim. Dicke geschwächt.

Absorption in festen und flüssigen Körpern.

Die Lichtabsorption in festen und flüssigen Körpern kann eine gleichmässige und auch auswählende sein. Die Metalle sind in dickeren Schichten undurchsichtig, d. h. sie besitzen eine sehr hohe Absorption; in dünnen Schichten erscheinen dieselben jedoch meist farbig, d. h. sie haben eine auswählende Absorption; so erscheint in sehr dünnen Schichten Gold gründurchsichtig, Silber blau. In hohen Temperaturen ändert sich die Absorption, indessen fehlen hierüber genauere Kenntnisse.

Ueber die Absorptionsspectren einiger wichtiger durchsichtiger fester und flüssiger Medien vergl. pag. 35 ff.

Salze und farbige Pulver werden am bequemsten in Lösung gebracht und im Absorptionsgefäss untersucht.

Hierbei ist zu beachten, dass die Absorption eines Salzes oder Farbstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln eine verschiedene sein kann. A. KUNDT (32) hat über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption die Regel aufgestellt, dass in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln im Allgemeinen ein Absorptionsstreifen einer darin gelösten Substanz um so mehr nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschoben wird, je grösser das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist. Diesen Satz kann man im Allgemeinen als gültig annehmen, wenn auch Ausnahmen vorkommen. Die Stärke der Absorption in Lösungen ist naturgemäss abhängig von der Concentration und es ist nach den Grundgesetzen leicht zu übersehen, dass eine Verdoppelung der Concentration ebenso wirkt wie eine Verdoppelung der Dicke der absorbirenden Schicht. Diesen Satz hat schon BEER in seinem Absorptionsgesetz ausgesprochen, er wurde vielfach bestätigt gefunden, indessen auch mehrfach angezweifelt. Neuere Beobachtungen von O. KNOBLAUCH (33) haben gezeigt, dass dieser Satz innerhalb sehr weiter Grenzen gültig ist, die Abweichungen nur auf chemische oder physikalische Aenderungen der Lösungen zurückzuführen sind.

Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in Lösungen von der Temperatur liegen systematische Messungen nicht vor; indessen stimmen die Angaben verschiedener Forscher darin überein, dass die Absorption mit steigender Temperatur um wenige Zehntelprocente per Grad Celsius zunimmt.

Wirkungen der Lichtabsorption in festen und flüssigen Körpern.

Ueber den in den Licht absorbirenden Substanzen stattfindenden mechanischen Vorgang haben sich klare Anschauungen bisher nicht gewinnen lassen. Ueber diesen Vorgang können die Wirkungen der Lichtabsorption zunächst einigen Aufschluss geben. Allgemein geht jedenfalls die lebendige Kraft der Aetherschwingungen des auffallenden Lichtes ganz oder theilweise für diese verloren, und dafür treten Schwingungszustände im absorbirenden Körper auf. Diese können Schwingungszustände des Lichtäthers sein, welcher die intramolecularen Räume im absorbirenden Körper erfüllen oder Schwingungen der ponderablen Theilchen, welche vom auffallenden Lichte getroffen werden. Die Theorien von SELLMEYER (34) und von VON HELMHOLTZ (32) machen die letztere Annahme.

Die Schwingungszustände der ponderablen Theilchen äussern sich in verschiedenen Erscheinungen; die allgemeinste ist die der Erwärmung der absorbirenden Substanz, also eine Steigerung der Bewegung der absorbirenden Molekeln; ausser dieser kennen wir aber noch besondere Arten der Wirkung der Absorption, die anomale Dispersion und die der Fluorescenz und Phosphorescenz.

Die anomale Dispersion wurde unabhängig von dem Gesichtspunkt eines Zusammenhanges mit der Absorption von CHRISTIANSEN (36) an Lösungen von Fuchsin und Anilinroth entdeckt. Die Erscheinung besteht darin, dass die genannten Lösungen als brechende und dispergirende Substanz benutzt nicht ein Spectrum der normalen Farbenfolge zeigen, sondern dass die Farbenfolge eine andere jeder Substanz eigenthümliche ist. Entwirft man z. B. durch ein Prisma mit Fuchsinlösung, welches allerdings, da Fuchsin starke Absorption zeigt, eine nur kleine Dicke haben darf, ein Spectrum von einer Lichtquelle, so erscheint am wenigsten abgelenkt das blaue Licht, dann folgt violett, dunkelroth, orange, gelb, während grün fast ganz fehlt, weil Fuchsinlösung für grün eine starke Absorption hat. Das Ende des Spectrums ist also an den Anfang, dieser nach der Mitte hin verlegt. A. KUNDT (37) hat dann in umfassender Weise diese Erscheinungen studirt unter Anwendung der Versuchsanordnung des *experimentum crucis* und festgestellt, dass alle Substanzen, welche eine bestimmte auswählende Absorption haben, Brechungsanomalien zeigen und zwar nimmt der Brechungsexponent stets stark zu, wenn man sich vom weniger brechbaren Ende des Spectrums dem Absorptionsstreifen nähert, um nach Ueberschreiten des Absorptionsmaximums wieder mit einem viel kleineren Werthe einzusetzen. So beginnt beim Fuchsin der Brechungsexponent für rothes Licht der FRAUNHOFER'schen Linie B mit dem Werthe 1·3873, um mit steigender Annäherung an den im Grün liegenden Absorptionsstreifen bis zum Werthe 1·3982 zuzunehmen; nach Ueberschreitung des Maximums der Absorption beginnt dann der Brechungsexponent bei F mit dem Werthe 1·3613 also einem viel kleineren Werthe als vor der Absorption, um bis Violett zum Betrage 1·3759 zuzunehmen. Daraus entspringt die anomale Farbenfolge des Spectrums. A. KUNDT hat gezeigt, dass diese anomale Dispersion bei sehr vielen Substanzen auftritt, die bestimmte Absorptionen zeigen, so bei übermangansaurem Kali, bei Cyanin, ja auch bei leuchtenden Na-Dämpfen (38). G. SIEBEN (39) hat dann noch die Beobachtungen auf eine grosse Zahl von Lösungen ausgedehnt. Hierdurch ist ein Zusammenhang zwischen anomaler Dispersion und Absorption experimentell nachgewiesen.

Die Fluorescenzerscheinungen sind schon von BREWSTER entdeckt und von STOKES (40), der diese Erscheinungen genauer studirte und sie vornehmlich am Fluorescein beobachtete, mit diesem Namen benannt. Die Erscheinung besteht darin, dass Fluorescein und eine Reihe von anderen Substanzen, so namentlich Eosin und eine Reihe von künstlichen Farbstoffen, in Lösung die Eigenschaft haben, unter dem Einfluss des auf sie fallenden und von ihnen absorbirten Lichtes selbstleuchtend zu werden in einem Lichte anderer Farbe als das absorbirte Licht. STOKES glaubte die Regel aufstellen zu können, die auch in den meisten Fällen zutrifft, dass das Fluorescenzlicht stets geringere Brechbarkeit also eine grössere Wellenlänge hat als dasjenige Licht, welches die Fluorescenz erregt. So ist namentlich das violette und ultraviolette Licht einer Lichtquelle besonders wirksam; ein Uranglas, in den dunkeln, ultravioletten Theil eines Spectrums gehalten, leuchtet in hellgrünem Lichte. Bei der weiteren Untersuchung dieser Erscheinung, die wir BECQUEREL, LOMMEL (41), HAGENBACH (42)

und STENGER (43) verdanken, wurde das STOKES'sche Gesetz einer längeren Discussion unterzogen, deren schliessliches Ergebniss dahin geht, dass das STOKES-sche Gesetz nicht allgemeine Gültigkeit hat, sondern oft Fälle vorkommen, bei denen das Fluorescenzlicht grössere Brechbarkeit, also geringere Wellenlänge hat, als das erregende. Stets aber wird, wie HAGENBACH nachgewiesen hat, das erregende Licht stark absorbirt, die Fluorescenzerscheinung ist also eine Folge der Absorption des erregenden Lichtes. Die Energie der auffallenden Lichtstrahlen wird von den Substanzen absorbirt und als Lichtenergie, aber anderer Wellenlänge, wieder ausgegeben. Da die Fluorescenzerscheinungen sich sehr oft besonders schön unter dem Einfluss violetter und ultravioletter Lichtstrahlen zeigen, so bei dem gewöhnlichen Glase unter dem Einfluss des Kathodenlichtes in GEISSLER'schen Röhren, glaubte man diese Erscheinungen als eine besondere Art der chemischen Wirkung der violetten Strahlen deuten zu sollen, indessen ist eine chemische Veränderung einer fluorescirenden Substanz nach der Erregung nicht nachweisbar.

Die Ausstrahlung des Eigenlichtes der fluorescirenden Substanzen hört, wie BECQUEREL (42) mit dem von ihm construirten Phosphoroskop nachgewiesen hat, nicht instantan mit der Belichtung auf, sondern dauert auch nach Aufhören der Bestrahlung, wenn auch nur sehr kurze Zeit, fort. BECQUEREL hat das Nachleuchten für alle festen, fluorescirenden Körper, so namentlich am Uranglas, nachgewiesen, während ein Nachleuchten bei flüssigen Fluorescenzen nicht sicher beobachtet werden konnte. Durch BECQUEREL's Beobachtungen ist der Unterschied, den man früher zwischen den fluorescirenden und phosporescirenden Substanzen aufstellte, dass nämlich erstere nur während der Bestrahlung selbstleuchtend würden, letztere jedoch noch nach der Bestrahlung leuchteten, auf einen Unterschied nur in der Zeitdauer zurückgeführt. Die Phosphorescenzerscheinungen sind ebenfalls, wie diejenigen der Fluorescenz, als eine Wirkung des absorbirten Lichtes aufzufassen, welche ein Nachleuchten in einem den verschiedenen Substanzen specifischem Lichte hervorbringt und zuerst am Phosphor, dann an den Sulfiden von Calcium, Strontium, Barium und Magnesium beobachtet ist, wenn man diese aus Salzen dieser Erdalkalien durch Glühen mit Schwefel oder aus den Sulfaten derselben durch Glühen mit kohlehaltigen Substanzen herstellt. In neuerer Zeit haben BECQUEREL, VERNEUIL und KLATT und LENARD (45) nachgewiesen, dass die sorgfältig gereinigten Sulfide des Calciums, Strontiums, Bariums für sich eine kaum wahrnehmbare Phosphorescenz zeigen, minimale Zusätze von Metallsalzen namentlich von CuO, Bi_2O_3 und MnO machen dann das Gemisch zu einem hell und anhaltend nachleuchtenden Phosphorescenten, wenn dem Gemenge noch etwa 0·1 Theil schwefligsaures Natron zugesetzt und dasselbe zusammen geglüht wird, Die Farbe des Nachleuchtens ist verschieden; so gab in den auf dem angedeuteten Wege hergestellten Präparaten CuO in CaS blaugrüne, in SrS gelbgrüne und in BaS tiefrothe Phosphorescenz. Bi_2O_3 in CaS giebt blaue Phosphorescenz, MnO in CaS gelbe.

Absorption durch Gase und Dämpfe. Die ersten Beobachtungen über die Lichtabsorption durch Gase und Dämpfe rühren von BREWSTER her, welcher fand, dass der Dampf der salpetrigen Säure ein Absorptionsspectrum erzeugt, welches aus etwa 200 dunklen Linien und Bändern besteht. Andere Beobachtungen über die Absorption von Jod und Bromdampf rühren von W. A. MILLER (46) her. Die allgemeine Gesetzmässigkeit, welche die Absorption des Lichtes beherrscht, wurde an der Absorption durch leuchtende Gase und Dämpfe im

Jahre 1859 von KIRCHHOFF (47) entdeckt und von diesem das nach ihm benannte Gesetz ausgesprochen und einwurfsfrei bewiesen.

Das KIRCHHOFF'sche Gesetz. Es bezeichne J die Intensität des auf einen Körper von gegebener Temperatur auffallenden Lichtes und J' diejenige Menge desselben, welche er bei dieser Temperatur absorbirt, so ist

$$A = \frac{J'}{J}$$

das Absorptionsvermögen der Substanz. A ist bei gegebener Temperatur abhängig von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes. Es bezeichne ferner E das Emissionsvermögen derselben Substanz bei derselben Temperatur, so ist auch E eine Function der Wellenlänge. Betrachten wir nun solche Werthe von E und A, welche sich auf dieselbe Wellenlänge und dieselbe Temperatur beziehen, so sagt das KIRCHHOFF'sche Gesetz: Es ist für alle Körper das Verhältniss:

$$\frac{E}{A} = Const.$$

Oder in Worten: Das Emissionsvermögen E eines Körpers von gegebener Temperatur für eine bestimmte Wellenlänge des Lichtes, oder die Intensität des Lichtes einer bestimmten Wellenlänge λ, welche er bei einer bestimmten Temperatur aussendet, ist proportional dem Absorptionsvermögen desselben Körpers bei derselben Temperatur für diese Wellenlänge.

Ueber den Beweis des Satzes von KIRCHHOFF sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Derselbe geht von folgender Ueberlegung aus: Denken wir uns einen Körper a, welcher lediglich und allein durch die Temperatur, in der er sich befindet, die Fähigkeit hat, Licht einer bestimmten Wellenlänge λ zu emittiren. Derselbe sei umgeben von einem zweiter Körper b, welcher bei genau derselben Temperatur alle möglichen Lichtstrahlen gegen A hin aussendet, so besteht zwischen beiden Körpern Gleichgewicht des Energieaustausches, wenn vorausgesetzt wird, dass beide Körper die gleiche Temperatur haben. Diese Temperatur kann nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie durch die gegenseitige Zustrahlung nicht geändert werden, bleibt also constant. Betrachtet man nun zunächst alle diejenigen Strahlen, welche von b ausgesendet werden, deren Wellenlänge von derjenigen λ, die a aussendet, verschieden sind, so wissen wir, dass a dieselben nicht emittirt; folglich kann a dieselben auch nicht absorbiren, weil, wenn dies der Fall wäre, a einen Energieüberschuss und daher Temperaturüberschuss über b erhielte, was wiederum der Voraussetzung des Gleichgewichtes widerspräche. Folglich muss a für alle diese Strahlen, für die es ein verschwindend kleines Emissionsvermögen besitzt, auch ein verschwindend kleines Absorptionsvermögen haben. Die Strahlen der Wellenlänge λ sendet nun a gegen b hin aus; für sie hat das Emissionsvermögen von a einen bestimmten Werth; folglich muss a auch diese Strahlen in genau demselben Maasse stark absorbiren, denn wenn der Körper a dies nicht thäte, würde ja die Strahlungsausgabe von a grösser sein, als die Strahlungseinnahme, das Gleichgewicht würde also wiederum gestört werden. Daher muss der Körper a auch ein Absorptionsvermögen für die Strahlung der Wellenlänge λ haben, welches in genau demselben Maasse grösser ist als für andere Wellenlängen, wie das Emissionsvermögen gewachsen ist.

Die wesentlichste Bedingung des skizzirten Beweises ist die, dass zwischen den beiden in Strahlungsaustausch stehenden Körpern das Temperaturgleichgewicht durch die gegenseitige Zustrahlung nicht geändert wird. Diese Bedingung ist nach dem CARNOT'schen Satze oder dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie nothwendig erfüllt, wenn die Ausstrahlung lediglich auf Kosten der durch die Temperatur gegebenen Wärme erfolgt und umgekehrt die Einstrahlung nichts anderes hervorbringt als Temperatursteigerung; dieselbe ist aber nicht mehr erfüllt, wenn die Einstrahlung andere, etwa chemische Veränderungen hervorbringt und umgekehrt, wenn die Ausstrahlung chemischen Veränderungen zuzuschreiben ist.

Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit des Absorptionsgesetzes führten KIRCHHOFF und BUNSEN dadurch, dass sie den Spalt eines Spectral-

apparates durch eine intensive Lichtquelle, das DRUMMOND'sche Kalklicht, beleuchteten und zwischen den Spalt und die Lichtquelle eine Alkoholflamme einschalteten, in welcher Na-Dampf leuchtete. Dann traten in dem continuirlichen Spectrum des DRUMMOND'schen Lichtes genau an den Stellen dunkle Linien auf, wo der leuchtende Na-Dampf für sich allein, also bei Abblendung des DRUMMOND-schen Lichtes, helle Linien zeigte. Die Linien des Na-Dampfes erschienen also im Spectrum des DRUMMOND'schen Lichtes umgekehrt. Dasselbe Verhalten zeigte leuchtender Li-Dampf und eine Reihe der leicht verdampfbaren Metalle.

Bedingung der Umkehrbarkeit. Die Erklärung der Versuche folgt sofort aus dem KIRCHHOFF'schen Beweise seines Satzes und führt auf die zur Umkehrung der Linien nothwendige Bedingung.

Es sei der Körper b in dem Beweise von KIRCHHOFF eine Lichtquelle, welche Strahlen aller Gattungen aussendet, das DRUMMOND'sche Licht in dem Versuche von KIRCHHOFF und BUNSEN, und a der leuchtende Na-Dampf, welcher nur Licht der Wellenlänge λ emittirt. Dann strahlt b gegen a hin neben dem Lichte anderer Wellenlänge auch solches von der Wellenlänge λ in einer gewissen Intensität J_b. Von diesem absorbirt der Körper a, dessen Absorptionsvermögen A sei, die Menge $A \cdot J_b$, durch ihn hindurchgelassen wird also $J_b - AJ_b$. a selbst emittirt nach allen Richtungen, also auch nach der Fortpflanzungsrichtung der von b auf a fallenden Strahlen die seinem Emissionsvermögen entsprechende Intensität J_a, folglich wird die hinter dem Körper a in dieser Richtung fortschreitende Lichtintensität

$$J_b - A \cdot J_b + J_a = J_b + (J_a - AJ_b).$$

Die in der Klammer stehende Grösse $J_a - AJ_b$ kann positiv sein, wenn $J_a > AJ_b$ ist, d. h. weil $J_a : A$ nach dem KIRCHHOFF'schen Gesetz constant ist, wenn $J_b < J_a$ oder der Körper b eine geringere Intensität ausstrahlt als der absorbirende Körper a, a also eine höhere Temperatur als b hat, vorausgesetzt, dass beide Körper nur in Folge der Temperaturerhöhung leuchten und beide gleiches Emissionsvermögen haben. Der Klammerausdruck kann ferner o sein, wenn $J_a = A \cdot J_b$ ist, oder der Körper a gleiche Temperatur mit b hat.

Endlich kann drittens $J_a - AJ_b$ negativ sein, dies ist der Fall, wenn b eine höhere Temperatur als a hat. In diesem letzteren Falle wird also von der auf a auffallenden Intensität eine grössere Menge absorbirt als durch die Strahlung von a hinzugefügt wird. Folglich kann die Umkehrung der Linien, welche a für sich allein emittiren würde, nur eintreten, wenn die strahlende Lichtquelle höhere Temperatur, als a hat.

Auf diesen Einfluss der Temperatur wies schon KIRCHHOFF in der ersten Mittheilung hin, indem er bemerkt: »das DRUMMOND'sche Kalklicht erfordert, damit in ihm die FRAUENHOFER-schen Linien D dunkel hervortreten, eine Kochsalzflamme von niederer Temperatur. Die Flamme von wässrigem Alkohol ist hierzu geeignet, die Flamme der BUNSEN'schen Gaslampe aber nicht.«

Die Umkehrung ist dann später von CORNU (48) an den Dämpfen von Mg, Ag, Cd, Pb, Cu, Jn und anderen nachgewiesen, von LIVEING und DEWAR (49) für die schwer schmelzbaren Metalle, indem sie dieselben im elektrischen Flammenbogen verdampften und sie bei dieser Temperatur als absorbirende Substanzen benutzten. Endlich von LOKYER (23), indem er die Metalle und Gase in einem Rohre erhitzte, welches durch einen Gasofen hindurchgeführt war und dessen Vorder- und Hinterwand durch Glasplatten verschlossen waren. Er konnte einmal durch Regulirung der Temperatur nachweisen, dass auch bei der Absorption genau dieselben Unterschiede zwischen Banden- und Linienspectrum sich zeigten wie bei der Emission, und ferner dass diejenigen Linien eines Dampfes sich am schwersten umkehren liessen, welche nach seiner Methode (pag. 18, 19) die kürzeren waren, am leichtesten die langen Linien. Die Erklärung dieser Thatsache folgt unmittelbar daraus, dass die kurzen Linien nur bei den höchsten Temperaturen bestehen, zu ihrer Umkehr also eine andere Lichtquelle noch höherer Temperatur nöthig ist.

Gegen die wesentliche Voraussetzung des Beweises von KIRCHHOFF, dass die Körper wirklich nur in Folge von Temperaturerhöhung leuchten, sind mehrfach Bedenken geäussert. In der That wissen wir nicht, ob diese Voraussetzung zutrifft oder ob das Leuchten stattfindet in Folge von chemischen Processen, die mit der Temperaturerhöhung Hand in Hand gehen. So hat zuerst W. VON SIEMENS durch Beobachtungen der Strahlung der Verbrennungsgase in den Glasschmelzöfen nachgewiesen, dass reine Gase bei einer Temperatur von mehr als 1500° keine Lichtstrahlen aussenden, und in neuester Zeit glaubt E. PRINGSHEIM (51) nachgewiesen zu haben, dass es überhaupt keine gasförmige Lichtquelle giebt, welche den von KIRCHHOFF angenommenen Bedingungen genügt, sondern dass z. B. Na-Salze im BUNSEN-Brenner nur leuchten in Folge einer bei dieser Temperatur eintretenden chemischen Einwirkung der Verbrennungsgase und zwar einer Reduction. Demnach wird also nach der Bezeichnung von E. WIEDEMANN (52) nur eine Chemi-Luminescenz in den gasförmigen Lichtquellen anzunehmen sein.

Wenn sich die neueren Erfahrungen bestätigen und damit der Nachweis unzweifelhaft wird, dass die wesentliche Voraussetzung des KIRCHHOFF'schen Satzes nicht erfüllt ist, so folgt daraus noch nicht die Ungültigkeit desselben. Denn dieser folgt auch aus dem Princip der Resonanz. Denn nach den pag. 16 auseinander gesetzten Anschauungen befinden sich die Licht emittirenden Molekeln eines leuchtenden Dampfes in dem durch die von ihnen ausgesendete Wellenlänge bestimmten Schwingungszustande. Fällt Licht derselben Wellenlänge in gegebener Richtung auf diesen Dampf, so wird die Energie der auffallenden Lichtstrahlen von den schwingenden Dampfmolekeln aufgenommen werden, weil dieselben zu der auffallenden Lichtart sich in Resonanz befinden. Die Energie der schwingenden Dampfmolekel und damit ihre Lichtemission wird also erhöht. Diese Lichtemission geht aber nach allen Richtungen des Raumes vor sich, nicht mehr nur in Richtung der einfallenden Strahlen. In Richtung dieser letzteren tritt also eine Verringerung der einfallenden Energie auf oder eine Absorption.

Die hervorragende Wichtigkeit des KIRCHHOFF'schen Satzes erhellt sofort aus der Folgerung von der weitgehenden Folgerung, dass bei jeder Temperatur das Emissionsspectrum und das Absorptionsspectrum einer Substanz einander genau entsprechen müssen, so dass dieselbe Substanz bei genügend hoher Temperatur als Lichtquelle vor dem Spalt des Spectralapparates an genau den Stellen des Spectrums helle Linien zeigt, wo sie als das Licht einer anderen heisseren Lichtquelle absorbirende Substanz benutzt im Spectrum dieser dunkle Absorptionslinien erzeugt. Das Absorptionsspectrum ist also umgekehrt gleich dem Emissionsspectrum. Dadurch werden also einerseits auch die Substanzen bei Temperaturen, bei denen sie selbst noch nicht leuchten, der Untersuchung zugänglich und andererseits können wir Körper, deren Absorptionsspectrum allein uns bekannt ist, mit derselben Sicherheit in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung durch das Spectrum analysiren, wie mit Hülfe ihrer unbekannten Emissionsspectren. Dies gilt in erster Linie von den Himmelskörpern.

Das Sonnenspectrum.

Das Sonnenspectrum ist das complicirteste Absorptionsspectrum, welches wir kennen, denn es ist von zahllosen, sehr feinen Absorptionslinien durchzogen. Dieselben wurden, allerdings ohne dass ihr Zusammenhang mit der Absorption des Lichtes erkannt wurde, schon früher bemerkt. FRAUNHOFER bezeichnete die wichtigsten der im Spectrum sichtbaren dunklen Linien bezw. Liniengruppen mit Buchstaben. Tafel I reproducirt das Sonnenspectrum.

Da die FRAUNHOFER'schen Linien sehr oft zur Charakterisirung der Farbe eines Lichtstrahles dienen, ist es nothwendig, genau und sicher sich mit diesen Linien vertraut zu machen. Zu diesem Zwecke erleuchte man den genügend verengerten Spalt eines Spectralapparates mit dem directen Sonnenlicht oder dem Lichte einer gut hellen Stelle des Himmels. Bei guter Einstellung des Apparates bemerkt man dann im reinen tiefen Roth eine scharfe schwarze Linie; es ist dies die Linie $C (\lambda = 656 \cdot 3 \mu\mu)$. Die von FRAUNHOFER mit *A*, *a* und *B* bezeich-

neten Linien sind nur bei günstigen Verhältnissen der Atmosphäre unter sorgfältiger Abblendung alles fremden Lichtes und unter Einfügung eines Rubinglases vor dem Spalt im Roth über *C* hinaus zu beobachten. Beim Uebergang von Roth in Gelb, also im gelblichen Orange gewahrt man die Linie *D* ($\lambda = 589{\cdot}3$), welche schon bei mittlerer Dispersion des Prismas sich als feine Doppellinie erkennen lässt. Im Gelbgrün folgen dann sehr viele feine Linien, im Grün liegt die Linie *E* ($\lambda = 527{\cdot}0$), sie ist nicht so charakteristisch, wie die ihr sofort folgende mit *b* bezeichnete Liniengruppe. Bei schwacher Dispersion zeigt dieselbe sich als eine kräftige Linie, die sich jedoch schon bei mittlerer dispergirender Kraft des Prismas als dreifach zeigt, von denen die erstere b_1 ($\lambda = 518{\cdot}3\,\mu\mu$) ungefähr doppelt so weit von der mittleren b_2 ($\lambda = 517{\cdot}2$) absteht, als diese von der dritten b_3 ($\lambda = 516{\cdot}7$). Die Gruppe *b* ist äusserst charakteristisch; ihr folgt im Blaugrün eine kräftige einfache Linie *F* ($\lambda = 486{\cdot}1$). In den blauen und violetten Theilen des Spectrums ist dann *G* als Liniengruppe ($\lambda = 430\,\mu\mu$) wahrnehmbar, indessen nur gut bei genügender Abblendung fremden Lichtes. Die Linien H_1 ($\lambda = 396{\cdot}6$) und H_2 ($\lambda = 393{\cdot}4$) sind nur bei sehr grosser Sorgfalt und guten atmosphärischen Verhältnissen wahrnehmbar.

Die Frage, woher die dunklen Stellen im Spectrum der Sonne kämen, hat naturgemäss das Interesse in hohem Maasse in Anspruch genommen und vor KIRCHHOFF und BUNSEN's Untersuchungen sind ANGSTRÖM, FOUCAULT, STOKES und Andere der richtigen Erklärung jener Linien nahe gewesen. Die endgültige Erklärung des Entstehens der FRAUNHOFER'schen Linien gab KIRCHHOFF mit den Worten: »Ich schliesse aus diesen Beobachtungen (über die durch Na-Dampf im Spectrum des DRUMMOND'schen Kalklichtes hervorgebrachten dunklen Linien s. o.), dass farbige Flammen, in deren Spectrum helle, scharfe Linien vorkommen, Strahlen von der Farbe dieser Linien, wenn dieselben durch sie hindurchgehen, so schwächen, dass an Stelle der hellen Linien dunkle auftreten, sobald hinter der Flamme eine Lichtquelle von hinreichender Intensität angebracht wird, in deren Spectrum diese Linien sonst fehlen. Ich schliesse weiter, dass die dunklen Linien des Sonnenspectrums, welche nicht durch die Erdatmosphäre hervorgerufen werden, durch die Anwesenheit derjenigen Stoffe in der glühenden Sonnenatmosphäre entstehen, welche in dem Spectrum einer Flamme helle Linien an demselben Orte erzeugen.«

Durch diese Sätze, welche, als sie geschrieben wurden, nur auf dem Zusammenfallen der Na-Linien mit den FRAUNHOFER'schen Linien *D* basirt waren, ist die spectralanalytische Untersuchung der Himmelskörper ausgesprochen, denn wenn eine Substanz in Dampfform Strahlen aussendet, welche dieselbe Wellenlänge haben, wie diejenigen Strahlen, welche den dunklen Linien im Sonnenspectrum entsprechen, so müssen wir schliessen, dass diese Substanz in der Sonnenatmosphäre in Form von Dampf vorhanden ist und aus dem continuirlichen Spectrum, welches vom Sonnenkern ausgeht, diejenigen Strahlen absorbirt, welche sie für sich allein aussendet.

Die Coincidenz der dunklen Sonnenliinen mit den hellen irdischer Stoffe könnte zufälligen anderen Ursachen zuzuschreiben sein, denn der Schluss KIRCHHOFF's ist nicht ein logisch nothwendiger. Indessen zeigten KIRCHHOFF und BUNSEN, dass etwa 60 Linien des Eisenspectrums mit dunklen Sonnenlinien coincidirten; die Wahrscheinlichkeit, dass diese Conicidenzen dem Zufall zuzuschreiben seien, ist nach KIRCHHOFF's Berechnung 1 : Trillion.

Chemische Zusammensetzung der Sonne. Nach der Entdeckung des KIRCHHOFF'schen Satzes trat die Frage auf, zu untersuchen, aus welchen Stoffen die Sonne zusammegensetzt ist. KIRCHHOFF und BUNSEN zeigten, dass eine grosse Anzahl der auf der Erde vorkommenden Elemente auch auf der Sonne vorhanden sein müssten, bei anderen entstanden Zweifel, indem sich

zeigte, dass wohl einzelne der Linien des Emissionsspectrums eines Metalles mit dunklen Linien des Sonnenspectrums zusammenfallen, andere jedoch fehlten. Einen wesentlichen Fortschritt zur sicheren Erkennung der auf der Sonne vorhandenen Bestandtheile brachte die Methode von LOKYER (23) der langen und kurzen Linien (pag. 18). Denn diese Methode zeigt, dass das Auftreten der hellen Emissionslinien eines Elementes wesentlich von der Temperatur abhängt; die langen Linien sind diejenigen, welche schon bei relativ niederer Temperatur auftreten, diese werden also auch bei der Temperatur der den Sonnenkörper umgebenden Dampfhülle bestehen können, werden also die ihnen entsprechende Absorption hervorbringen. Die kurzen Linien eines Elementes treten aber erst bei sehr hohen Temperaturen auf, Temperaturen, die höher sind, als diejenige der Sonnendampfhülle. Die diesen Linien entsprechenden Absorptionen werden also im Sonnenspectrum fehlen bez. schwerer beobachtbar sein. Die Existenz eines Elementes auf der Sonne ist also als bewiesen anzusehen, wenn die langen Emissionslinien desselben als FRAUNHOFER'sche Linien wiedergefunden sind.

LOKYER giebt in seinen Studien folgende Tabelle der sicher vorhandenen, wahrscheinlich vorhandenen und endlich wahrscheinlich nicht vorhandenen Elemente auf der Sonne:

I. Elemente, welche sicher vorhanden sind:

Natrium	bewiesen	durch	Umkehrung	der	Linien	*D*	
Eisen	„	„	„	von	450	„	
Calcium	„	„	„	„	75	„	
Magnesium	„	„	„	„	4	„	*b*
Chrom	„	„	„	„	48	„	
Nickel	„	„	„	„	33	„	
Barium	„	„	„	„	11	„	
Zink	„	„	„	„	2	„	
Kobalt	„	„	„	„	19	„	
Wasserstoff	„	„	„	aller	4	„	*C*, *F*, *h*
Mangan	„	„	„	„	57	„	
Titan	„	„	„	„	118	„	
Aluminium	bewiesen	durch	Umkehrung	von	2	Linien	
Strontium	„	„	„	„	4	„	
Blei	„	„	„	„	3	„	
Cadmium	„	„	„	„	2	„	
Cer	„	„	„	„	2	„	
Uran	„	„	„	„	3	„	
Kalium	„	„	„	„	2	„	
Vanadium	„	„	„	„	4	„	
Palladium	„	„	„	„	5	„	
Molybdän	„	„	„	„	4	„	

II. Elemente, welche wahrscheinlich vorhanden sind:
Indium, Lithium, Rubidium, Caesium, Wismuth, Zinn, Silber, Beryllium, Lanthan, Yttrium, Erbium.

III. Elemente, welche wahrscheinlich nicht vorhanden sind:
Silicium, Thallium, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und die übrigen Metalloide.

Die Tabellen zeigen, dass bis auf den Wasserstoff sämmtliche Metalloide

in der Sonne fehlen. Allerdings ist zu bemerken, dass eine Reihe von Forschern die Anwesenheit des Kohlenstoffs in Form einer Verbindung auf der Sonne vermuthen, so LIVEING und DEWAR (53), ABNEY (54) und in neuerer Zeit glaubt H. W. VOGEL (55) sicher bewiesen zu haben, dass Kohlenstoff auf der Sonne vorhanden ist.

Ausser den sogen. FRAUNHOFER'schen Linien, deren Ursprung auf ausserirdische Einflüsse zurückzuführen ist, treten noch Linien und Liniengruppen vornehmlich in dem rothen Theile des Spectrums auf, welche terrestrischen Ursprunges sind und der Absorption durch die Bestandtheile der Erdatmosphäre ihre Entstehung verdanken. Vornehmlich scheint der in der Atmosphäre vorhandene Wasserdampf nach ANGSTRÖM und JANSSEN (56) wirksam zu sein, wenn dieser auch nicht der allein wirksame Bestandtheil ist. EGOROFF (57) glaubt auch die von FRAUNHOFER mit A und B bezeichneten Liniengruppen als terrestrischen Ursprunges ansehen zu sollen.

Physische Constitution der Sonne:[1]) Die Erklärung der FRAUNHOFER'schen Linien nach KIRCHHOFF erfordert die Annahme eines festen Sonnenkerns, welcher für sich allein ein continuirliches Spectrum hervorbringen würde; um diesen Kern herum müssen wir weiter eine dampfförmige Hülle, die Photosphäre, an nehmen, welche die umkehrende Schicht ist.

Diese Annahmen sind durch die astronomischen Beobachtungen der Sonne bestätigt worden.

Dass die Photosphäre eine bewegliche, veränderliche Dampfhülle ist, beweist das Auftreten von Flecken in ihr, welche vermuthlich trichterförmige Vertiefungen sind, in denen schwere, an der Oberfläche erkaltete Theile der Dampthülle hinabsinken zum Sonnenkern. Die spectroskopische Untersuchung zeigt, dass diese Flecken Stellen grösserer Absorptionen sind, da meistens die an diesen Stellen beobachteten FRAUNHOFER'schen Linien kräftiger dunkel erscheinen und oftmals sich verbreitern. Neben diesen erscheinen aber auch helle Linien, welche vielleicht seitlich hervorschiessenden leuchtenden Dämpfen zuzuschreiben sind.

Bei totalen Sonnenfinsternissen war es schon vor Entdeckung der Spectralanalyse aufgefallen, dass im Momente der Totalität die verdunkelte Sonnenscheibe von einem farbigen Lichtstreifen umsäumt ist, der Chromosphäre, aus welcher unregelmässige Vorsprünge, die Protuberanzen, hervortreten; um das Ganze legt sich dann in mehr oder minder grosser Ausdehnung der grünliche Kranz der Corona.

Die spectroskopische Untersuchung hat ergeben, dass das Spectrum aller drei Bestandtheile helle Emissionslinien zeigt. Die Chromosphäre oder die oberste Schicht der umkehrenden Dampthülle zeigt ein Spectrum, in welchem nach YOUNG (58) immer vorhanden sind helle Emissionslinien von den Wellenlängen:

705·5 (unbekanntes Element) 656·18 (Wasserstoff H_α), 587·49 (D_3 unbekanntes Element, von FRANKLAND Helium genannt), 531·59 (Coronalinien, unbekanntes Element), 486·86 (H_β), 447·12 (Cerium?), 434·01 (H_γ), 410·12 (H_δ), 396.9 (unbekanntes Element) 396·79 (wahrscheinlich Wasserstoff), 393·28 (desgl. wahrscheinlich Wasserstoff).

Ausserdem treten vorübergehend eine grosse Zahl von Emissionslinien auf, welche dem Eisen, Barium, Natrium, Mangan, Magnesium, Nickel, Titan, Calcium zuzuschreiben sind.

---

[1]) Wir geben über diesen Abschnitt nur eine kurze Uebersicht.

Die Protuberanzen zeigen die 4 Wasserstofflinien und die Heliumlinie D_3, vorübergehend auch manchmal Linien von Na und Mg.

Das Coronalicht ist ausgezeichnet durch das Auftreten der Corona-Linie 531·59, welcher ein uns unbekanntes Element entspricht.

Nach diesen Ergebnissen unterliegt es keinem Zweifel, dass die Chromosphäre aufzufassen ist als die oberste Schicht der Photosphäre, in welcher vornehmlich die leichteren Bestandtheile der letzteren auftreten und nur vorübergehend die schwereren, die Protuberanzen sind als Eruptionserscheinungen aus der Chromosphäre anzusehen, welche vornehmlich aus Wasserstoff, dem leichtesten uns bekannten Gase, bestehen. Ueber die Entstehung der Corona sind wir in Unkenntniss, möglich, dass in ihr ein gasförmiges Element vorherrscht, dem die Coronalinie zukommt, welches noch viel leichter ist als Wasserstoff.

Das Spectrum der Protuberanzen kann auch zu jeder Zeit ohne Sonnenfinsterniss beobachtet werden. Die Methode dieser Beobachtung fanden fast genau gleichzeitig und unabhängig von einander LOKYER (59) und JANSSEN (60). Denkt man sich auf den Spalt eines Spectralapparates mit sehr starker Dispersion mit Hülfe einer Linse ein Sonnenbild entworfen, so dass der Spalt radial zur Sonne steht, so wird ein Theil des Spaltes, etwa der untere, Licht von dem Sonnenkörper erhalten, also das gewöhnliche Sonnenspectrum zeigen; der mittlere Theil erhält Licht von der Randparthie der Sonne, welche auf den Spalt abgebildet ist, also auch Licht einer Protuberanz, wenn eine solche sich an dieser Randparthie befindet, und ausserdem ebenso wie der obere Theil des Spaltes diffuses Himmelslicht. Das letztere wird bei einem Spectralapparat mit geringer Dispersion das Licht der Protuberanz überdecken und letzteres daher nicht zur Wahrnehmung gelangen lassen. Indem man aber die Dispersion steigert, zerstreut man das polychromatische Himmelslicht auf immer grössere Flächen, das monochromatische Licht der Protuberanz wird aber nicht dispergirt, sondern nur durch Hinzufügung neuer Prismen mehr und mehr abgelenkt. Folglich muss bei gesteigerter Dispersion das Himmelslicht im Vergleich zum Protuberanzlicht immer schwächer und schwächer werden, also schliesslich das letztere überwiegen und somit im Spectralapparat auch bei unverfinsterter Sonne das Spectrum des Protuberanzlichtes hell sichtbar werden. Auch die Gestalt der Protuberanzen kann auf diese Weise beobachtet werden, indem man entweder nach ZÖLLNER (61) den Spalt des Apparates oscilliren lässt, oder nach HUGGINS (62) den Spalt so breit macht, dass das Bild der ganzen Protuberanz von seiner Oeffnung aufgenommen wird. Die letztere Methode ist die in neuerer Zeit gebräuchliche.

Die nach diesen Methoden beobachteten Gestalten der Protuberanzen zeigen sehr veränderliche wolkenähnliche Gebilde.

Ueber weitere Einzelheiten, sowie über die Spectren der übrigen Planeten, Fixsterne, Kometen etc. sei auf das treffliche Werk von C. A. YOUNG (58), ferner auf die Publicationen des astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam verwiesen.

Theil II.

Praktischer Theil.*)

Die praktische Verwerthung der Spectralerscheinungen für die Zwecke der chemischen Analyse, der forensischen Chemie und für die Industrie setzt die Kenntniss der Emissions- und Absorptionsspectren der bekannten Substanzen voraus, damit bei Untersuchung einer Substanz unbekannten Ursprungs diese an ihrem Emissions- oder Absorptionsspectrum erkannt werden kann.

---

*) 1) HASSELBERG, Mém. d. l'ac. St. Petersburg 30. 1882. 2) PLÜCKER u. HITTORF, Phil. Transact. 155, pag. 1—29. 1865. 3) SALET, Ann. chim. phys. (4) 28. 1873. 4) THALÈN, Stockh. Ak. Handl. 8. 1870. 5) E. MITSCHERLICH, POGG. Ann. 121, pag. 476. 1863. 6) SCHUSTER, Phil. Transact. 170, pag. 37—54. 1879. 7) PAALZOW u. VOGEL, WIED. Ann. 13, pag. 336—338. 1881. 8) EGOROFF, Compt. rend. 101, pag. 1143—1145. 9) OLSZEWSKI, Wien. Ber. 95 II., 1887. 10) CHAPPUIS, Compt. rend. 94, pag. 858—860. 1882. 11) SALET, Compt. rend. 68, 73, 74, 79. 1869—1874. 12) ANGSTRÖM u. THALÈN, Nova acta Upsal. (3) 9. 1875. 13) H.

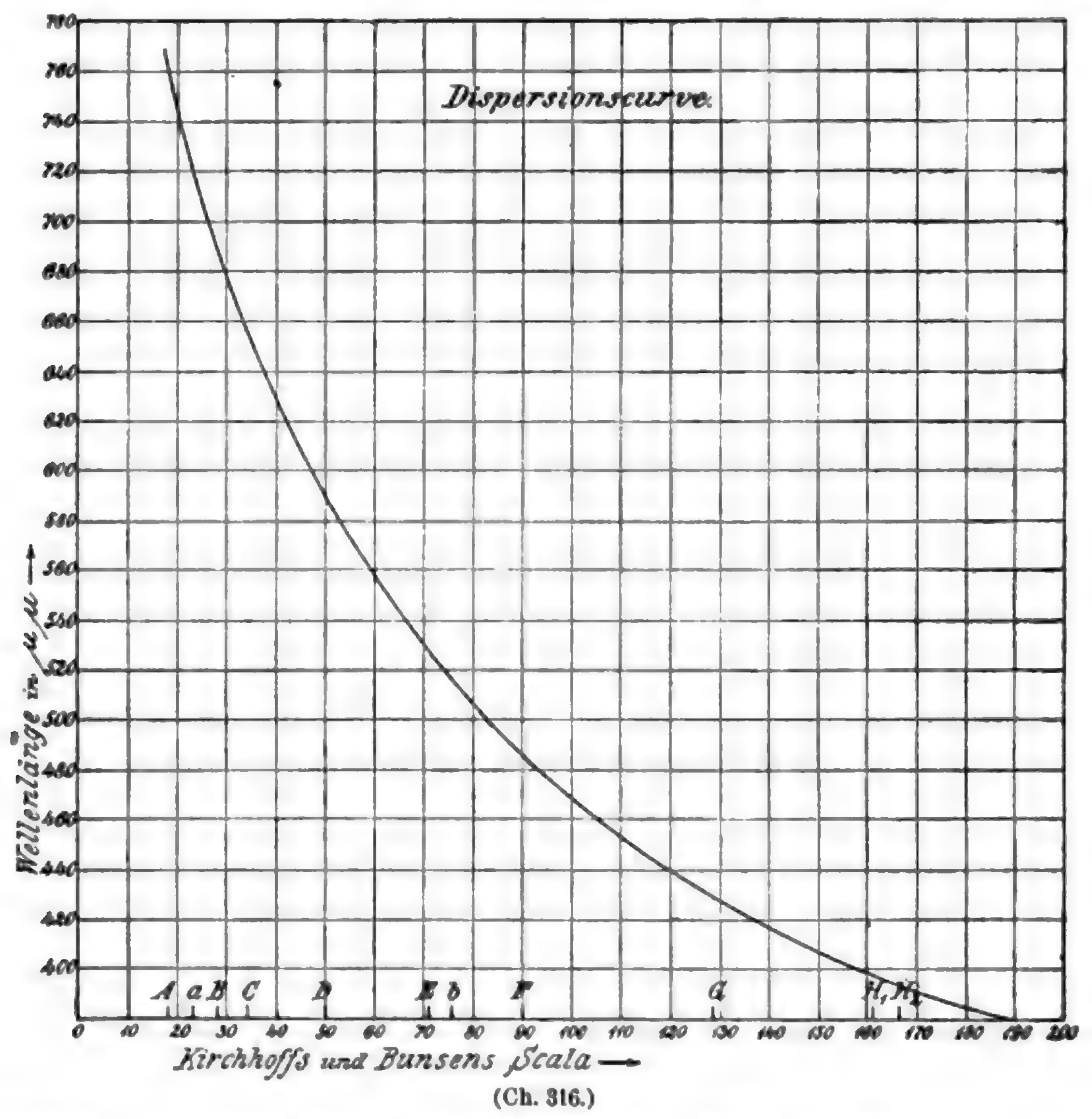
Die Emissionsspectren einer beträchtlichen Anzahl von Elementen stellten schon KIRCHHOFF und BUNSEN fest. Die Zahl der untersuchten Elemente wurden dann durch die Arbeiten von W. A. MILLER, HUGGINS, PLÜCKER, THALÉN, LECOQ DE BOISBAUDRAN, LOKYER, CORNU und eine Reihe anderer Forscher, so in neuester Zeit von KAYSER und RUNGE bedeutend erweitert und bis in die feinsten Details verfolgt. Eine vollständige Zusammenstellung aller bekannten Emissionsspectren geht über die hier zulässigen Grenzen hinaus. Es sollen daher hier nur die für die Erkennung der einzelnen Elemente wichtigsten Emissionslinien der Spectren zusammengestellt werden. Vollständigere Angaben über die Emissionsspectren der Elemente finden sich in den Originalarbeiten, sowie in dem Lehrbuch von H. KAYSER in LECOQ DE BOISBAUDRAN's Monographie und in H. W. VOGEL's Lehrbuch. H. KAYSER's Lehrbuch enthält ausserdem eine sorgfältige Zusammenstellung der Literatur, ebenso ROSCOE's Spectralanalyse, Braunschweig 1890. Es wird daher hier von Vollständigkeit der Literaturangaben abgesehen. Die Absorptionsspectren einer grossen Zahl von Farbstoffen finden sich ausser in den zerstreuten Originalarbeiten der einzelnen Autoren in H. W. VOGEL's Lehrbuch zusammengestellt. Auch von diesen wird hier nur das für die Zwecke des Chemikers Wichtigste wiedergegeben werden.

Darstellung der Spectren. Um die Lage der einzelnen Linien der Emissionsspectren zu fixiren, bedienten sich KIRCHHOFF und BUNSEN der Anordnung, dass sie eine feine, auf Glas getheilte und durch eine leuchtende Flamme belichtete Skala auf der Seite des Prismas, auf welcher die gebrochenen Strahlen austreten, sich spiegeln liessen. Durch das Fernrohr des Apparates sieht der Beobachter dann das zu untersuchende Spectrum und gleichzeitig durch die Reflexion an der vorderen Prismenseite die Skala. KIRCHHOFF und BUNSEN stellten ihre Skala dann so, dass die Linie von Na-Dampf auf den 50 sten Skalentheil fiel und gaben die Lage anderer Linien durch den Skalentheil an, mit welchem sie zusammenfielen. LECOQ DE BOISBAUDRAN stellt den 100sten Skalentheil auf die Na-Linie ein, H. W. VOGEL schlägt vor, die Stelle, wo die Na-Linie hinfällt, als Nullpunkt zu nehmen und + nach der blauen, — nach der rothen Seite des Spectrums zu rechnen.

Es ist aber einleuchtend, dass alle Angaben, welche sich auf solche willkürlich gewählten Skalen beziehen, nur ein individuelles Interesse haben, da sie sich nur auf das bei der Untersuchung benutzte Prisma beziehen. Hieran wird nichts geändert durch die Angabe, dass bei KIRCHHOFF und BUNSEN ausserdem der Skalentheil 17·5 mit der Linie K_α und bei LECOQ 65·55 mit derselben Linie coincidirte. Denn wenn auch aus diesen Angaben die Dispersion der benutzten Prismen im Roth berechenbar ist, so folgt hieraus noch nicht mit Sicherheit die Dispersion des Prismas im blauen Theile des Spectrums. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Linien der Emissionsspectren durch die von den Constanten des Apparates unabhängige Wellenlänge zu charakterisiren.

W. VOGEL, Berl. Ber. 1879, pag. 586. 14) ANGSTRÖM, Spectre normal du soleil 1868. 15) THALÈN, Mem. sur la determin. des longueurs d'ondes 1868. 16) HUGGINS, Phil. Trans. 154. 1864. 17) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Spectres lumineux. Paris 1874. 18) HASSELBERG, Mem. d. l'ac. St. Petersb. (7) 26. 1879. 19) H. W. VOGEL, Sitzungsber. Ac. Berlin 523—528. 1888. 20) KIRCHHOFF, Untersuchungen über d. Sonnenspectrum etc. Berlin 1861. 21) LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 32. 1881. 22) CORNU, Sur le spectre normal du soleil . . Paris 1881. 23) BUNSEN u. BAHR, Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, pag. 1—33. 1866. (cfr. Bemerkung pag. 3.)

Die gewöhnlich in den chemischen Laboratorien benutzten Spectralapparate sind Spectroskope, nicht Spectrometer, d. h. sie tragen nicht die zur Winkelmessung nöthigen Theilkreise, sondern gestatten nur die Lage der einzelnen Linien nach dem Vorgange von KIRCHHOFF und BUNSEN durch die gespiegelte Skala zu bestimmen. Hat man dauernd mit einem solchen Apparate zu thun, so empfiehlt es sich ein für alle Male, die Dispersionscurve des Prismas zu konstruiren. Zu diesem Zwecke stellt man die Skala fest ein, etwa so, dass wie bei KIRCHHOFF und BUNSEN ihr 50ster Theilstrich mit der hellen Na-Linie oder dunklen Sonnenlinie D coincidirt und bestimmt, auf welchen Theilstrich andere Linien



(Ch. 316.)

bekannter Wellenlänge fallen (Tabelle I, pag. 8). Trägt man dann in Coordinatenpapier die diesen Bestimmungen entsprechenden Punkte ein, indem man als Abscisse die Theilung der Skala, als Ordinate die Wellenlänge benutzt, so erhält man durch Verbindung dieser Punkte die Dispersionscurve des Prismas, eine Curve, deren Punkte die jedem Skalentheil (Abscisse) entsprechende Wellenlänge oder umgekehrt angeben. In der obigen Fig. 316 ist die Dispersionscurve des von KIRCHHOFF und BUNSEN benutzten Prismas gezeichnet. Je nach der Dispersion des Prismas ist die Curve stärker oder weniger stark gekrümmt.

Zur Bestimmung der Absorptionsspectren genügt, so lange es sich nur um Bestimmung der Lage eines Absorptionsmaximums handelt, ein gewöhnliches Spectroskop. Sollen quantitative Bestimmungen ausgeführt werden, so ist die Anwendung eines der pag. 11 angeführten Spectrophotometer nöthig.

KIRCHHOFF und BUNSEN reproduciren die Emissionspectren einer Reihe von

Elementen durch Farbendruck, LECOQ DE BOISBAUDRAN und H. W. VOGEL durch photographische negative Aufnahme. Alle diese Reproductionen sind nur gültig für das von jenen Beobachtern benutzte Prisma. Dennoch sind auf Tafel II die Spectren einiger Elemente nach KIRCHHOFF und BUNSEN wiedergegeben. Die oben gezeichnete Dispersionscurve gestattet die jedem Skalentheil zugehörige Wellenlänge abzulesen.

In der folgenden Zusammenstellung ist die Lage der wichtigsten Linien der Emissionsspectren der Elemente und ihrer wichtigsten Verbindungen im sichtbaren Theile des Spectrums durch die Wellenlänge charakterisirt. Ebenso die Lage der Absorptionsmaxima oder Banden durch die Wellenlänge. Einzelne Absorptionsspectren sind auf Fig. 317 u. 318 graphisch wiedergegeben, indem dabei die Wellenlänge als Abscisse, die Stärke der Absorption als Ordinate gezeichnet ist.

Die Metalloïde.

Wasserstoff, H. Das Linienspectrum des H erhält man am einfachsten, indem man durch ein mit diesem Gas gefülltes GEISSLER'sches Rohr den Inductionsfunken hindurchgehen lässt. Die charakteristischen Linien des sichtbaren Emissionsspectrums sind: $H_\alpha = 656{\cdot}2$ μμ, $H_\beta = 486{\cdot}1$, $H_\gamma = 434{\cdot}0$, $H_\delta = 410{\cdot}1$, $H_\epsilon = 396{\cdot}9$. Das Absorptionsspectrum findet sich in der Sonne, die FRAUNHOFER'schen Linien C, F, h und H coincidiren mit den Linien α, β, δ, ε.

Bei erhöhtem Druck verbreitern sich die Linien, bei sehr geringen Drucken tritt ein aus sehr vielen anderen Linien zusammengesetztes Linienspectrum auf (1). Neben den eigentlichen Gaslinien zeigen sich in den GEISSLER'schen Röhren stets eine Reihe matterer Linien, herrührend von dem Metall der Elektroden.

Chlor, Cl. Das Emissionsspectrum erhält man bei Anwendung von GEISSLER'schen Röhren oder durch Funken in einer Cl-Atmosphäre, auch durch Funken von Pt zu HCl.

Die Hauptlinien sind (2): 546·0, 544·4, 542·2, 538·5, 521·2, 482·5, 481·4, 480·0. Das Absorptionsspectrum des Gases in genügend dicker Schicht bei gewöhnlicher Temperatur ist ein Bandenspectrum, bestehend aus einer grossen Zahl von Absorptionsbanden im Grün und Blau, während Violett ganz absorbirt wird.

Brom, Br. Das Linienspectrum erscheint bei elektrischen Funken in Bromdampf. Es besteht aus den Linien (2): 635·7, 582·7, 559·8, 544·6, 543·6, 532·6, 529·2, 522·5, 516·8 478·7, 470·6, 468·0, 462·5, 454·3.

Bromdampf absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur violettes Licht vollständig, im Grün und Orange zeigen sich Absorptionsbanden, welche sich bei genügender Dispersion in sehr feine, scharfe Linien zerlegen. In einem Rohre erhitzt, zeigt Br nach SALET (3) ein continuirliches Emissionsspectrum.

Jod, J. Darstellung des Emissionsspectrums wie bei Br. Das Spectrum besteht aus einer grossen Zahl feiner Linien (2). Das Bandenspectrum des Joddampfes ist sowohl als Absorptions- wie auch als Emissionsspectrum bekannt. Man erhält letzteres, indem man brennendem H Joddampf zumischt. Es ist ein kannelirtes, von Roth bis Violett reichendes Spectrum, aus vielen Banden bestehend (4).

Jod in Alkohol gelöst absorbirt die blauen Strahlen und sieht daher in durchfallendem Lichte gelb aus; mit zunehmender Concentration verbreitert sich die Absorption auch auf Grün und Gelb. In CS_2 gelöst, giebt J bei hohen Concentrationen eine Lösung, welche fast alles sichtbare Licht vollständig absorbirt, die ultrarothen Wärmestrahlen jedoch ungehindert hindurchlässt.

Fluor, Fl. MITSCHERLICH (5) hat das Linienspectrum erhalten, indem er Funken durch Fluorwasserstoffgas hindurchschlagen liess. Genaue Messungen liegen nicht vor.

Sauerstoff, O. Das Sauerstoffspectrum ist in GEISSLER'schen Röhren nicht leicht zu beobachten, da einmal dieselben gewöhnlich das Spectrum von CO zeigen, andererseits, wenn auch für völlige Reinheit des O gesorgt ist, die Erscheinungen sehr veränderlich sind. Im Anodenlichte des mit O gefüllten Rohres tritt nach SCHUSTER (6) ein zusammengesetztes Linienspectrum auf, im Kathodenlichte ein Bandenspectrum. Von beiden verschieden ist das elementare Linien-

spectrum des O, welches man erhält (7), wenn man den Flaschenfunken in einer O-Atmosphäre von gewöhnlichem Drucke übergehen lässt. Es treten dann 5 glänzende Linien λ = 617·1, 517·7, 494·1, 470·6, 431·8 auf. Dieselben Linien finden sich auch im Luftspectrum. Das Absorptionsspectrum des gasförmigen O lässt sich nur in sehr dicken Schichten beobachten, es bildet einen Theil der atmosphärischen Linien des Sonnenspectrums; nach EGOROFF (8) sollen die FRAUNHOFER'schen Liniengruppen *A*, *B* und α der Absorption des O in der Atmosphäre zuzuschreiben sein.

Das flüssige O hat nach OLSZEWSKI (9) ein sehr starkes Absorptionsvermögen, OLSZEWSKI beobachtete vier kräftige Absorptionsbanden 634—622, 581—573, 535 und 481—478. Ozon hat nach CHAPPUIS (10) ein eigenes Absorptionsspectrum, aus 11 über das ganze Spectrum vertheilten Banden bestehend.

Wasser giebt in der Wasserstoffflamme ein Emissionsspectrum, welches aus ultravioletten Linien besteht, die durch die Photographie ermittelt sind. Das Absorptionsspectrum des Wassers ist je nach den gelösten Bestandtheilen verschieden. Reines, destillirtes Wasser zeigt eine Absorptionsbande bei λ = 600 und eine zweite bei *C*.

Schwefel, S. An der Luft entzündet, giebt S ein continuirliches Spectrum, welches sehr reich an violetten Strahlen ist. Das entsprechende Absorptionsspectrum erhält man, wenn S in einem Rohre bis zur Siedetemperatur erhitzt wird. Bei weiterer Erhitzung geht dies continuirliche Absorptionsspectrum in ein Bandenspectrum über, welches man als Emissionsspectrum erhalten kann in einem mit S-Dämpfen gefüllten GEISSLER'schen Rohre, durch welches man schwache Entladungen gehen lässt. Die lichtstärksten Banden sind (11): 525—519, 509—504, 489—484, 465·5—461·5, 447. Bei stärkeren Funken im GEISSLER'schen Rohre entsteht das Linienspectrum ausgezeichnet durch die Linien (2): 629, 564·1, 560·9, 545·2, 533·8, 530·4, 520·0, 502·7, 455·2, 452·3, 448·5, 446·6.

Selen, Se. In einem GEISSLER'schen Rohre, in dem man Se erhitzt, geben starke Entladungen das Linien-, schwache das Bandenspectrum. Vom Linienspectrum treten am meisten hervor (2 und 11) λ = 520·7, 517·0, 499·5, 484·2, 476·8.

Tellur, Te. Linienspectrum durch Funken zwischen Te-Elektroden. Hauptlinien sind 643·4, 597·2, 575·5, 570·8, 546·6.

Tellurdämpfe in einem Rohre erhitzt geben als Absorbenten benutzt ein von Roth bis Blau reichendes Bandenabsorbtionsspectrum.

Stickstoff, N. Das Linienspectrum im GEISSLER'schen Rohre zeigt als Hauptlinien (12) λ = 662, 632·4, 593·5, 584·6, 574·5, 547·4, 517·7, 464·8, 457·0 441·4, 434·5.

Das Bandenspectrum erhält man nach H. W. VOGEL (13) sehr schön bei schwachen Entladungen in einem GEISSLER'schen Rohre, welches mit Luft gefüllt war und auf 1—2 Millim. Hg ausgepumpt ist. Dasselbe zeigt namentlich im blauen Theile sehr schöne Banden. Das Bandenspectrum ist im positiven Lichte ein anderes, als im negativen.

Das Spectrum der Luft ist von ANGSTRÖM (14), THALÉN (15), HUGGINS (16), LECOQ (17) und Anderen (18) beobachtet; man erhält dasselbe durch sehr lange elektrische Funken. In dem Spectrum sind die Spectra der Bestandtheile vertreten, so zeigen sich vor allem fast sämmtliche Hauptlinien des N, daneben aber auch einzelne Linien von O und H. Das Absorptionsspectrum der Luft kann nur in meilenlangen Schichten beobachtet werden, die Absorptionslinien der Luft beobachtet man als die atmosphärischen Linien im Sonnenspectrum. Die Linien *A*, *a*, *B* sollen nach EGOROFF atmosphärische Linien sein, zu diesen tritt namentlich bei Sonnenuntergang ein breiter Schatten etwa bei λ = 570—580 μμ, ein zweiter bei 630—640 μμ und eine Verbreiterung bei *C*.

Von den Verbindungen des N erwähnen wir:

Ammoniak, NH_3. Dasselbe giebt ein Bandenspectrum, wenn man NH_3 in der Wasserstoffflamme oder noch besser mit O in der Knallgaslampe verbrennt. Die hellsten Stellen der Banden finden sich bei 663—659, 644—642, 637—632, 625—620, 606—603, 585—583, 574 bis 571, 559—556, 545—540 u. a.

In langen Röhren kann man auch das Absorptionsspectrum von NH_3 beobachten; es zeigen sich ein breiter schwarzer Streif bei *C*, ein zweiter im Orange, der dritte in der Mitte zwischen *D* und *E*.

Untersalpetersäure, NO_2. Die NO_2-Dämpfe geben schon in dünnen Schichten ein Absorptionsspectrum, welches schon bei geringer Dispersion zahlreiche Banden, vornehmlich in Orange, Gelb und Grün aufweist, die bei grösserer Dispersion sich in feine Linien zerlegen, deren HASSELBERG (18) etwa 400 beobachtet hat. Mit geringen Mitteln beobachtet man schon Linien und Banden bei 610, 600, 591, 570, 562, 550—538, 531—524, 510, 500, 495, 480. Flüssige NO_2 giebt 3—5 Absorptionsstreifen, welche mit denen der dampfförmigen übereinstimmen (19).

Phosphor, P. PLÜCKER und HITTORF (2) erhielten das Linienspectrum des Phosphors in einem GEISSLER'schen Rohre, in welchem Phosphordämpfe entwickelt wurden. Das Spectrum zeigt die Linien 603·2, 542·0, 528·4, 524·3, 460·0, 459·0. Das Bandenspectrum erhält man, indem man der Wasserstoffflamme P-Dämpfe beimischt. Das Bandenspectrum, welches aus Banden im Orange und Grün besteht, wird deutlicher, wenn man die H-Flamme kühlt, indem man sie gegen eine Metallplatte brennen lässt, welche durch einen von hinten gegen sie gerichteten Wasserstrahl kühl erhalten wird.

Arsen, As, zeigt in einem GEISSLER'schen Rohre erhitzt ein Linienspectrum mit den Linien 616·4, 610·8, 602·2, 564·7, 555·4, 549·5, 532·2.

Das Bandenspectrum zeigt einige helle Banden im Roth und Grün.

Antimon, Sb. Das Linienspectrum entsteht, wenn man Funken zwischen festen Sb-Elektroden überspringen lässt und zeigt die Linien 612·7, 607·7, 600·2, 598·2, 591·2, 589·5, 556·8. Sb-Dämpfe erzeugen eine continuirliche Absorption in Blau.

Tantal, Ta und Niob, Nb, haben nach THALÉN wegen zu grosser Lichtschwäche nicht sicher messbare Linien im Funken ergeben.

Vanadin, Va, zeigte, ebenso wie Ta und Nb behandelt, ein Linienspectrum mit den Linien 611·9, 608·9, 603·9, 572·5, 440·8, 438·4, 437·9.

Kohlenstoff, C. Die spectroskopischen Erscheinungen des Kohlenstoffs sind die verwickeltsten, da fast stets durch Verunreinigungen mit H und O Verbindungsspectren auftreten. Das jetzt dem C unbestritten zugeschriebene Linienspectrum erhält man durch sehr starke Funken in Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffen. Dasselbe ist charakterisirt durch eine starke Doppellinie 658·3 und 657·7, eine Reihe feiner Linien im Grün und dann 3 Linien 515·2, 514·4, 513·3, ausserdem einer Anzahl von Linien bei *G*. In GEISSLER'schen Röhren, welche mit Kohlenwasserstoffen gefüllt waren, beobachtet man fast stets in Folge von Verunreinigungen das farbenprächtige Bandenspectrum von CO. Neben dem Linienspectrum des C kennen wir das Bandenspectrum von *C*, nach seinem ersten Beobachter auch das SWAN'sche Spectrum genannt. Dasselbe tritt auch in dem Innenkegel des BUNSEN-Brenners auf, ein Umstand, der wohl zu beachten ist, da er leicht die Beobachtung anderer Spectren beeinflusst. Die Banden dieses Spectrums sind folgende: α von 619·0—595·5, γ von 563·5—542·5, δ von 516·6—508·2, ε von 474—467, f von 429—423·2.

Vom Bandenspectrum des C sind diejenigen von CO und CN verschieden, letzteres namentlich mit Banden im Indigo und Violett, welche nach verschiedenen Beobachtern, so neuerdings nach H. W. VOGEL (19) mit Banden im Sonnenspectrum coincidiren sollen. Es wäre dies der einzige Fall, welcher bewiess, dass in der Sonne eine Kohlenstoffverbindung vorkommt. Die Entscheidung dieser Frage ist noch nicht sicher.

Kohlensäure, CO_2, giebt im GEISSLER'schen Rohre das Spectrum von CO, da CO_2 durch den Funken dissociirt wird.

Das Spectrum von CO im GEISSLER'schen Rohre ist ein brillantes Bandenspectrum. Die wichtigsten Banden liegen an den Stellen $\lambda = 606$, 561, 519·5, 483·2, 450·5.

Silicium, Si. Das Linienspectrum erhielt KIRCHHOFF (20), indem er Funken zwischen Siliciumelektroden übergehen liess, die wichtigten Linien haben die Wellenlänge 635 $\mu\mu$, 597, 505·8 und 504. Die Haloidverbindungen des Si geben, wenn man ihre Dämpfe der abgekühlten Wasserstoffflamme beimischt, das Bandenspectrum des Si mit Banden bei $\lambda = 567$, 543, 522, 501 und 487·5.

Titan, Ti, zeigt im Funkenspectrum sehr zahlreiche Linien, welche von THALÉN (15), LIVEING und DEWAR (21), endlich von CORNU (22) gemessen sind.

Zirkon, Zr. Zirkonerde giebt nach THALÉN im Funken das Linienspectrum von Zr mit den Linien 614·1, 612·7, 481·5, 477·1, 473·9, 471·0, 468·7.

Thorium, Th, ist ebenso wie Zr von THALÉN untersucht, das Funkenspectrum der Thonerde zeigte neben unbedeutenderen Linien die Linien 439·3.

Bor, Bo, zeigt im Funken zwischen festen Bo-Elektroden das Linienspectrum, welches aus 4 nahe aneinanderstehenden grünen Linien besteht: 510·3, 498·1, 496·6, 496·4. Borsäure und die borsauren Salze geben im BUNSEN-Brenner ein Bandenspectrum, welches aus einer Anzahl von Banden, für deren Mitten die Zahlen 639·7, 621·0, 604·1, 580·7, 548, 543·9, 519·2, 494·1, 472·1, 452·9 gelten. Dieses Bandenspectrum kommt der Borsäure zu und ist für sie charakteristisch, es ist verschieden von dem Bandenspectrum des Bo in schwachen Funken.

Die Spectra der Metalle.[1])

1. Alkalimetalle.

Kalium, K. Sämmtliche Kaliumsalze, am besten $KClO_3$, zeigen im BUNSEN-Brenner das Linienspectrum von K, welches durch eine Linie K_α im äussersten Roth $\lambda = 768$ und eine zweite im äussersten Violett $\lambda = 404{\cdot}4$ charakterisirt ist (cfr. Tafel). Zwischen beiden Linien sind noch im Roth und Grün Banden bemerkbar, welche bei sorgfältiger Beobachtung eine grössere Zahl von Linien zeigen. Das Bandenspectrum von K ist von LOKYER als Absorptionsspectrum beobachtet, dasselbe ist sehr von der Temperatur abhängig.

Rubidium, Rb, ist durch das Spectroskop entdeckt. Die flüchtigeren Salze des Rb, $RbCl$, $RbNO_3$ und $RbClO_3$, zeigen im BUNSEN-Brenner die specifische Rb-Reaction durch die Linien 780·0, 629·7 und 421·6, 420·2 (cfr. Tafel). Zwischen der letzten violetten Doppellinie und den beiden rothen Linien liegen wie bei K eine Anzahl unwichtiger Linien. Am schärfsten ist die erste Linie 780 im tiefen Roth.

Cäsium, Cs, ist wie Rb von BUNSEN spectroskopisch entdeckt. Es ist sicher fast nur durch das Spectroskop von Rb zu trennen; auch bei Cs eignen sich dieselben Salze zur Hervorbringung des Linienspectrums im BUNSEN-Brenner. Für Cs ist vornehmlich die lichtblaue Doppellinie 461·7 und 458·7 nach BUNSEN, 459·7 und 456 nach LECOQ charakteristisch (cfr. Tafel). Daneben auch neben feineren Linien eine im Orange $\lambda = 600{\cdot}7$.

Natrium, Na. Alle Natriumsalze, vornehmlich aber die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, geben im BUNSEN-Brenner die charakteristische Na-Linie $\lambda = 589{\cdot}2$, welche sich schon bei mittlerer Dispersion in die Doppellinie 589·5 und 588·9 zerlegt (cfr. Tafel). Die Reaction ist von so ausserordentlicher Empfindlichkeit, dass die aus der Atmosphäre in den BUNSEN-Brenner gelangenden Salztheilchen genügen, die Na-Linie auftreten zu lassen. Die Umkehr der Na-Linie war die erste Beobachtung, welche KIRCHHOFF zu dem Satze führte, der das Fundament der Spectralanalyse bildet. Im sehr heissen Funken treten neben der angegebenen Linie noch einige andere auf, welche jedoch nicht von solcher Wichtigkeit sind wie die erstere. Bei grosser Dichte des Dampfes verbreitert sich die Na-Linie leicht.

Lithium, Li. Alle Lithiumsalze zeigen im BUNSEN-Brenner die tiefrothe, scharfe Linie $\lambda = 670{\cdot}5$, ein charakteristisches Merkmal für Li (cfr. Tafel). Daneben ist allerdings viel unschärfer bei grossem Li-Gehalt eine zweite Linie $\lambda = 610{\cdot}2$ bemerkbar. Im heissen Funken treten noch andere Linien auf.

2. Erdalkalimetalle.

Calcium, Ca. Die Calciumsalze sind schwerer im BUNSEN-Brenner dissociirbar, und daher sind die Spectren verschiedener Salze etwas von einander verschieden. Fast stets treten indessen zwei aus einer Anzahl feiner Linien gebildete Banden auf, eine im Orange $Ca_\alpha = 612{\cdot}1$, und eine grüngelbe $\lambda = 558{\cdot}8$ (cfr. Tafel). An diesen beiden Banden, welche dem Oxyd angehören, kann das Vorhandensein von Ca sicher erkannt werden, auch die Chlorverbindungen zeigen dieselben, nachdem das Chlor verdampft ist.

Strontium, Sr. Die Strontiumsalze ergeben alle im BUNSEN-Brenner eine scharfe Linie im Blau $\lambda = 460{\cdot}7$, welche dem Metall zuzuschreiben und nur im ersten Aufleuchten gut sichtbar ist, und ausserdem eine Anzahl orangefarbener und rother Banden, deren Lage je nach

[1]) Die Metalle sind nach den MENDELEJEFF'schen Gruppen geordnet.

der benutzten Verbindung variirt. Am beständigsten ist unter ihnen die Oxydbande λ = 605 bis 603, diese tritt auch auf nach längerem Glühen der Chlorverbindung des Sr. Diese Bande und die Metallinie sind die charakteristischen Merkmale (cfr. Tafel). Grüne Banden fehlen ganz. Das käufliche $SrCl_2$ enthält gewöhnlich etwas Kalk und zeigt daher die grüngelbe Oxydbande des Ca.

Barium, Ba. Die spectroskopischen Erscheinungen des Bariums und seiner Salze sind verwickelt, weil im BUNSEN-Brenner die Verbindungen noch nicht dissociirt sind, und daher die verschiedenen Verbindungsspectren auftreten. Baryt giebt im BUNSEN-Brenner die Oxydreaction, bestehend aus einer Anzahl von Banden im Orange, Gelb und Grün, unter denen besonders eine grüne Doppelbande bei λ = 553·5 hervortritt. An dieser Stelle liegt auch die für das Linienspectrum des reinen Metalles, welches man durch Anwendung elektrischer Funken darstellen kann, am meisten charakteristische Linie (cfr. Tafel). Die Chloride, Bromide und Jodide geben im BUNSEN-Brenner drei verschiedene Spectren, von denen das des Chlorides am meisten auffällt durch 3 gleichzeitig auftretende Banden an den Stellen λ = 533, 525·5 und 513·5. Diese Linien kann man stets mit Sicherheit hervorbringen, indem man unter die zu untersuchende Probe einen mit Salmiak beladenen Draht in den Brenner einführt; sie eignen sich daher am besten zur Erkennung von Ba in der Probe. Ausserdem treten noch eine Reihe unscharfer Linien im Orange und Roth auf.

3. Gruppe des Magnesium.

Magnesium, Mg. Die Hitze des BUNSEN-Brenners genügt nicht, um die Salze des Mg zu dissociiren, zur Hervorbringung des Linienspectrums bedarf man daher des elektrischen Funkens. Das Spectrum ist charakterisirt durch die drei grünen Linien 518·3, 517·2, 516·7, welche mit der von FRAUNHOFER mit *b* bezeichneten Liniengruppe des Sonnenspectrums zusammenfallen. Bei kleiner Dispersion fällt diese Liniengruppe in eine Linie zusammen, bei grösserer Dispersion zeigt sie sich aus 4 Linien bestehend, von denen b_1, b_2 und b_4 dem Mg zukommen, b_3 dem Ni. Ausserdem ist das Spectrum des Mg sehr reich an ultravioletten Linien. Brennender Magnesiadraht giebt ein continuirliches Spectrum mit sehr viel violettem und ultraviolettem Lichte. Hieraus erklärt sich die grosse photographische Wirksamkeit des Magnesialichtes.

Beryllium, Be. Nach KIRCHHOFF besteht das durch Funken zwischen Berylleleklroden darstellbare Linienspectrum aus nur zwei blauen Linien 457·2 und 448·8. Im Vacuum fluorescirt Be unter dem Einfluss der dunklen Kathodenstrahlen (CROOKES).

Zink, Zn. Funken zwischen Zn-Elektroden oder zur Lösung eines Zn-Salzes geben neben unbedeutenderen Linien eine rothe λ = 636·2 und drei tiefblaue Linien 481·0, 472·1, 467·8, welche am besten als charakteristisches Merkmal benutzt werden können. Der zwischen Zn-Elektroden übergehende Funke ist reich an violetten und ultravioletten Strahlen.

Cadmium, Cd. Das Spectrum des Cd gleicht sehr dem von Zn. Die Hervorbringung desselben geschieht ebenso am besten durch den Funken, indessen geben $CdCl_2$ und $CdBr_2$ auch schon im BUNSEN-Brenner das Linienspectrum mit den drei blauen Linien 508·5, 479·8 und 467·7, dann eine grüne Linie 533·6 und eine rothe 643·3. Das Cd-Spectrum ist hiernach dem Zn-Spectrum sehr ähnlich; auch Cd-Licht ist reich an ultravioletten Strahlen.

Quecksilber, Hg. Die Salze, namentlich $HgCl_2$, geben in Lösung, wenn man zu ihnen den Funken überschlagen lässt, das Linienspectrum mit den zwei gelbgrünen Linien 578·8 und 576·8, einer grünen 546·0 und einer violetten Linie 435·7. Ausserdem ist noch eine orangefarbene Linie 615·1 bemerkbar.

4. Kupfer, Silber, Gold.

Kupfer, Cu. Der elektrische Funke zu Kupferchloridlösung giebt die charakteristischen grünen Cu-Linien 521·7, 515·3, 510·5, ausserdem 578·2 und 570. Im BUNSEN-Brenner giebt $CuCl_2$ und auch metallisches Cu, wenn durch ein seitlich gestelltes mit HCl gefülltes Glasröhrchen für dauerndes Vorhandensein von HCl-Dämpfen im Brenner gesorgt ist, das Spectrum von $CuCl_2$, welches kräftige Banden im Grün aufweist.

Silber, Ag. Bei Anwendung von $AgNO_3$ in Lösung, zu der der Funke übergeht, erhält man das Linienspectrum des Ag, kenntlich durch zwei grüne Linien 546·5 und 520·7,

erstere sehr nahe zusammenfallend mit einer Hg-Linie, letztere sehr nahe bei der einen Cu-Linie liegend.

Gold, Au. Das Linienspectrum erhält man durch Funken zu Goldchloridlösung, die wichtigsten Linien sind: 627·6, 583·6, 523, 506·3 und 479·3. Zwischen 583·6 und 506·3 liegen eine Anzahl feinerer Linien, in diesem Intervall liegen auch die Banden, welche $AuCl_3$ in der BUNSEN-Flamme zeigt. Neben der blauen Metalllinie 479·3, welche namentlich bei kräftigen Funken auftritt, zeigt sich leicht auch eine zweite 481·1.

5. Erdmetalle.

Aluminium, Al. Kräftige und lange elektrische Funken zwischen festen Aluminiumelektroden geben das Linienspectrum des Al mit den Linien 572·3, 569·5, 505·7, 466·2, während kürzere Funken ein Bandenspectrum mit vier schönen grünen Banden, 545—540, 520—508, 501—490, 476—465 zeigen, welches vermuthlich dem Al_2O_3 zuzuschreiben ist. Thonerde fluorescirt unter Einfluss des ultravioletten Kathodenlichtes im Vacuum. Alaunlösung absorbirt kräftig die ultrarothen Wärmestrahlen, während die sichtbaren Strahlen fast ungeschwächt hindurchgehen.

Scandium, Sc. Das Funkenspectrum des Sc zeigt nach THALÉN über hundert feine Linien, von denen die Linien 630·4, 607·9, 603·7, 552·6, 503·1, 441·5, 440·0, 437·4, 432·5, 431·4, 424·9 die hellsten sind. Scandium zeigt kein Absorptionsspectrum.

Yttrium, Y. Yttriumchlorid giebt im Funken ein linienreiches Spectrum mit den Linien 619·1, 613·1, 598·7, 597·1, 566·2, 549·6, 540·2, 520, 508·8, 490, 488·1. 485·4, 437·4 430·9. Lösungen der Salze zeigen keine Absorption im sichtbaren Theil des Spectrums.

Lanthan, L. Chlorlanthan zeigt im Funken ein linienreiches Spectrum mit den Linien: 518·3, 492·1, 482·4, 465·5, 455·8, 443·0, 433·0.

Cer, Ce. Die Chlorverbindung im Funken giebt die Linien: 535·2, 527·3, 462·8, 456·2, 452·7, 446, 429·6, 428·9.

Ytterbium, Yb, giebt als Ytterbinerde im Funken ein linienreiches Spectrum mit den Linien 622·1, 555·6, 547·6, 535·2, 533·4. Die Salze zeigen keine Absorption im sichtbaren Spectrum.

Didym, Di und Erbium, Er. Die Didym- und Erbinerden zeigen das sehr eigenthümliche Verhalten, dass sie, in der nicht leuchtenden BUNSEN-Flamme geglüht, nicht, wie alle übrigen festen Körper, ein continuirliches Spectrum aussenden, sondern ein discontinuirliches, aus einzelnen hellen Linien bestehend, die sich von einem schwach continuirlich erleuchteten Grunde hell abheben. Die Salze in Lösung oder die Erden in einer Glasschmelze zeigen, als Absorbenten benutzt, Absorptionslinien an nahe genau denselben Stellen, wo beim Glühen die Emissionslinien liegen. Dieses interessante Verhalten ist von BUNSEN und BAHR (23) am Erbium studirt. Für Di sind die charakteristischen Stellen $\lambda = 578{\cdot}8—571{\cdot}9$, 521·9—520·5, 482·2 und 469·1, von denen die erste Stelle am schärfsten hervortritt; für Er die Wellenlängen 654·6, 563·1, 538·7, 522·8—520·4. Für Er ist die zuletzt angeführte Stelle am meisten charakteristisch. Beide Erden geben ausserdem ein linienreiches Funkenspectrum. Auch die Lösungen der Salze zeigen an den prägnanten Stellen die Absorption.

Samarium, Sm, Holmium, Ho, Thulium, Tm, schliessen sich in ihrem spectralanalytischen Verhalten dem Di und Er an. Auch bei Tm ist von THALÉN beim Glühen ein discontinuirliches Spectrum mit den charakteristischen Emissionslinien 684 und 476 beobachtet. An denselben Stellen zeigen die Salze in Lösung Absorptionslinien. Die Lösungen der Sm-Salze zeigen Absorption an den Stellen 480, 463·5, 419—415, 408—406, 400·8, 376—372, 364—360 und 344. Die Salze des Ho zeigen die Absorptionslinien 640·4, 536·3, 453—449, endlich 368—360 und 357—353.

Eingehende Details über diese Erden finden sich bei AUER VON WELSBACH. Wien. Ber.

Gruppe des Galliums.

Gallium, Ga, giebt im Funken ein aus zwei violetten Linien 417·1 und 403·1 bestehendes Spectrum.

Indium, In. Die Indiumsalze färben die Flamme des BUNSEN-Brenners schön blauroth,

die Flamme zeigt zwei blaue Linien 451 und 410·1 (cfr. Tafel). Im Funken zwischen Metallelektroden treten noch mehrere andere Linien, so vornehmlich 619·3 und 525·0, auf.

Thallium, Tl. Für Tl ist die Linie 534·8 charakteristisch, dieselbe tritt schon deutlich auf im Bunsen-Brenner, in welchem man ein Tl-Salz einführt. Tl kann daher leicht am Auftreten dieser intensiven grünen Linie erkannt werden (cfr. Tafel).

Gruppe IV. des Bleies.

Zinn, Sn, giebt ein Linienspectrum, indem man Funken zwischen Metallelektroden oder zu einer Salzlösung des Sn übergehen lässt, es zeigt die Linien 644·7, 579·8, 558·7, 556·4 und 452·3. Die Chlorverbindungen des Sn brennendem Wasserstoff beigemischt, geben ein Bandenspectrum, in welchem eine rothgelbe Bande $\lambda = 610$ auch bei ganz geringen Beimischungen auftritt und daher als charakteristische Reaction auf Sn benutzt werden kann.

Germanium, Ge. Die Salze von Ge im schwachen Funken geben ein Linienspectrum, in dem die Linien 468 und 422·6 hervortreten, bei stärkeren Funken treten noch eine Reihe von Linien im weniger brechbaren Theile des Spectrums auf, unter denen die Linien 602 und 589·2 die stärksten sind.

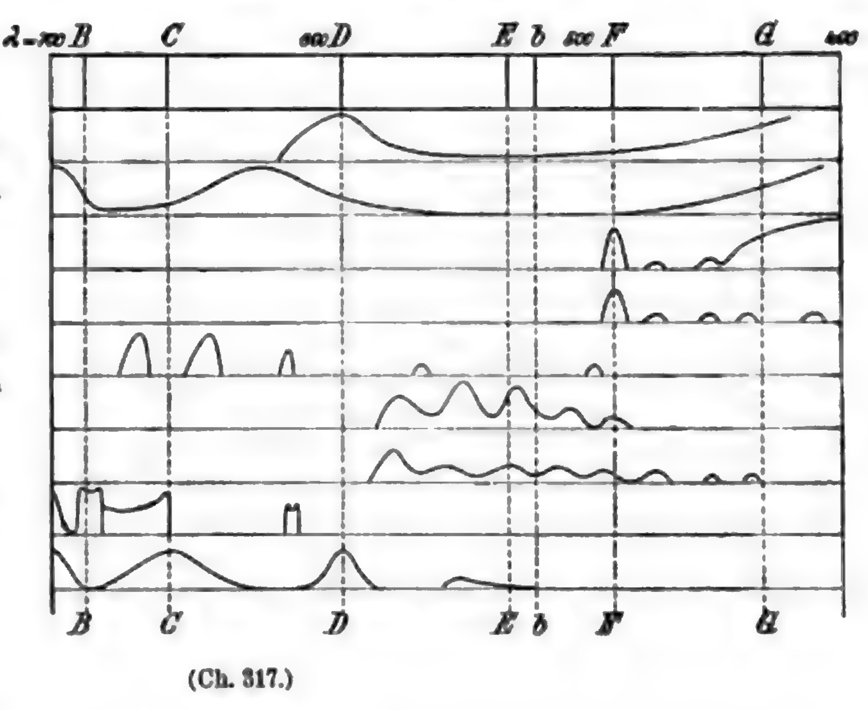
Blei, Bb. Die Bleisalze geben im Bunsen-Brenner und der Wasserstoffflamme beigemischt, ein Bandenspectrum, welches dem Oxyd zukommt und dessen Hauptbanden bei 615, 566, 546 und 537 liegen. Dieses Bandenspectrum ist sehr wandelbar. Im Funken zwischen Pb-Elektroden tritt das Linienspectrum des Pb auf mit den Linien 560·7, 520·1, 500·3 und 405·6.

Wismuth, Bi. Wismuthchlorid oder Nitrat, mit HCl befeuchtet, geben im Bunsen-Brenner unter bläulicher Färbung der Flamme ein Bandenspectrum, welches aber schnell wieder verschwindet. Sicherer erhält man das Bandenspectrum das Oxyds, wenn man der Wasserstoffflamme $BiCl_3$ beimischt. In den Banden heben sich die Linien 622, 603, 572 und 557 ab Das Metallspectrum erhält man im Funken zwischen Bi-Electroden mit den Hauptlinien 520·9, 472·4, 411·8.

Absorptionsspectra einiger anorganischer Salze in Lösung.

Sonnenspectrum.

1. Chromalaun in H_2O, violett.
2. Chromalaun in H_2O, grün.
3. Urannitrat in H_2O.
4. Urannitrat, fest.
5. Urannitrat, mit Zn reducirt.
6. Uebermangansaures Kali in H_2O.
7. dasselbe, fest.
8. Chlorcobalt, blau in H_2O.
9. Cobaltglas.



(Ch. 317.)

Gruppe des Chroms.

Chrom, Cr. Die Cr-Salze geben im Bunsen-Brenner keine Reaction; im Funken erhält man das Linienspectrum des Cr ausgezeichnet durch eine grüne dreifache Linie 520·7, 520·5, 520·3 und eine tiefblaue dreifache Linie 429. 427·5 und 425·5. In wässriger Lösung geben die Chromoxydsalze, so Chromalaun (Fig. 317, No. 1), violette Färbung; dieselbe zeigt eine kräftige Absorption bei *D*, welche nach dem Grün allmählich abnimmt und etwa von *F* an wieder wächst. Kocht man die Lösung, so wird sie grün und zugleich verändert sich Absorption. Der Absorptionstreif, welcher auf *D* lag, ist nach Roth hin verschoben, grünes Licht zwischen

E und *F* wird gut hindurchgelassen, von *F* an nimmt die Absorption wieder zu. Saure, chromsaure Salze absorbiren den blauen Theil des Spectrums und lassen gelbes Licht hindurch. Näheres bei H. W. VOGEL.

Molybdän, Mo, giebt nur im starken Flaschenfunken das Linienspectrum: 602·9, 588·8, 556·9, 553·5, 550·5.

Wolfram, Wo, verhält sich wie Mo, die Hauptlinien sind: 551·3, 522·3, 505·3, 484·2.

Uran, Ur, giebt nur im starken Flaschenfunken ein Linienspectrum, welches nach THALÈN die Linien: 552·7, 549·4, 548·2, 548, 547·7, 547·5, 447·3, 436·2, 434·1 zeigte. Die Uransalze geben äusserst charakteristische Absorptionsstreifen. Urannitrat in H_2O (No. 3) giebt starke Absorption bei der FRAUNHOFER'schen Linie *F* und continuirliche Absorption von *G* nach dem violetten Ende des Spectrums; dasselbe feste Salz (No. 4) giebt ebenfalls die scharfe Absorption bei *F*, ausserdem aber noch 4 bestimmt begrenzte Absorptionslinien zwischen *F* und *H*. Die Absorption des festen Salzes ist also merklich verschieden von der des gelösten. Aehnlich wie das feste Salz verhält sich Uranglas. Wird Urannitrat in Lösung durch Reduction in das Oxydulsalz übergeführt, so verschwindet die Absorption der Oxydsalze, und es tritt diejenige der Oxydulsalze (No. 5) auf, bestehend aus 3 scharfen Absorptionslinien im Roth und Orange. Die Uransalze fluoresciren in grünem Lichte.

Mangan, Mn. Das Linienspectrum im Funken zeigt die Hauptlinien 601·8, 533·9, 482·5, 478·4, 475·5. Die Salze der Mangansäure zeigen alle, am besten übermangansaures Kali (No. 6), in Lösung 4 Absorptionsbanden zwischen *D* und *F* an den Stellen 570·3, 546·5, 524·6, 504·5, zu diesen treten bei festem übermangansaurem Kali (No. 7) noch 3 Absorptionslinien 486·1, 469·4, 454·3, also zwischen *F* und *G*, welche mit den entsprechenden des festen Urannitrats fast genau zusammenfallen.

Gruppe des Eisens.

Eisen, Fe, hat das linienreichste Spectrum. ANGSTRÖM zählte im sichtbaren Theile etwa 450 Fe-Linien. Man erhält das Spectrum durch Funken zwischen Metallelectroden oder auch zu Lösungen von $FeCl_2$ und Fe_2Cl_6. Die wichtigsten Linien sind 537·0, 532·6, 526·7, 523·1, 516·8, 513·9, 495·8, 489·1, 440·5. Die Absorptionsspectren der Salze in Lösung sind wenig charakteristisch. Die Oxydulsalze absorbiren das rothe Ende des Spectrums, die Oxydsalze mehr die blauen Farben.

Bei der Umwandlung des Eisens in Stahl im Bessemer Stahl-Process zeigt die aus der Birne herausschlagende Flamme eine Reihe von Linien, welche je nach dem Stadium der Schmelze verschieden sind. In den letzten Minuten treten in der Flamme deutliche helle grüne Linien auf, welche vermuthlich Manganoxyd zuzuschreiben sind. Im Momente des Verschwindens dieser Linien wird der zur Entkohlung des Eisens zugeführte Luftstrom abgestellt und die Mischung mit Spiegeleisen vollzogen. Die spectroskopische Untersuchung der Bessemer Flamme ist technisch von eminenter Bedeutung.

Cobalt, Co. Im Funken zwischen festen Elektroden oder zu einer Lösung eines Cobaltsalzes, am besten des Chlorides, treten die Metallinien auf $\lambda = 548·3$, 535·3, 534·0, 527·9, 526·5, 486·8, 484·0, 453·3. Die Co-Salze in Lösung zeigen schöne und charakteristische Absorptionserscheinungen. Wässerige Cobaltchlorürlösung absorbirt roth wenig, lässt orange und gelb wenig geschwächt hindurch bis zur Wellenlänge 570, von hier beginnt eine kräftige Absorption im Grün. Blaues Licht zwischen $\lambda = 450$ bis $\lambda = 410$ wird wieder gut hindurchgelassen. Beim Erwärmen der rosenrothen Lösung verändert sich die Färbung der Lösung, indem das Salz in wasserfreies blaues $CoCl_2$ übergeht. Es zeigen sich dann zwei Absorptionsbanden, die eine 622—610 ist von zwei dunklen Linien eingefasst, die zweite beginnt kräftig mit einer scharfen dunklen Linie bei $\lambda = 650$, nimmt jenseits $B = 687$ ab, um dann im äussersten Roth wieder zuzunehmen. Cobaltglas zeigt Absorption im äussersten Roth, bei *C* und bei *D*; ist dagegen durchlässig für rothes Licht der Wellenlänge *B*, orangefarbiges Licht etwa von $\lambda = 630$ bis $\lambda = 600$ und für die blauen Farben.

Nickel, Ni. Im Funken zwischen festen Ni-Electroden oder bei Anwendung von Nickelchlorid in Lösung tritt das Linienspectrum mit den wichtigsten Linien: 547·6, 508·1, und 471·5 auf; daneben sind ferner leicht sichtbar die Linien: 503·6, 501·7, 498·4, 486·5, und 485·4. Die

Ni-Salze in Lösung zeigen Absorption der rothen und blauen Strahlen, während die mittleren grünen gut durchgelassen werden.

Die Platinmetalle.

Platin, Pt. Das Linienspectrum tritt im Funken oder nach GOUY auch auf, wenn man dem Gas des BUNSEN-Brenner Platinchlorür beimischt. Es zeigt die Linien 547·6, 539·0, 530·2 522·8, 505·9. Die Lösungen von $PtCl_4$ absorbiren einseitig blaues Licht.

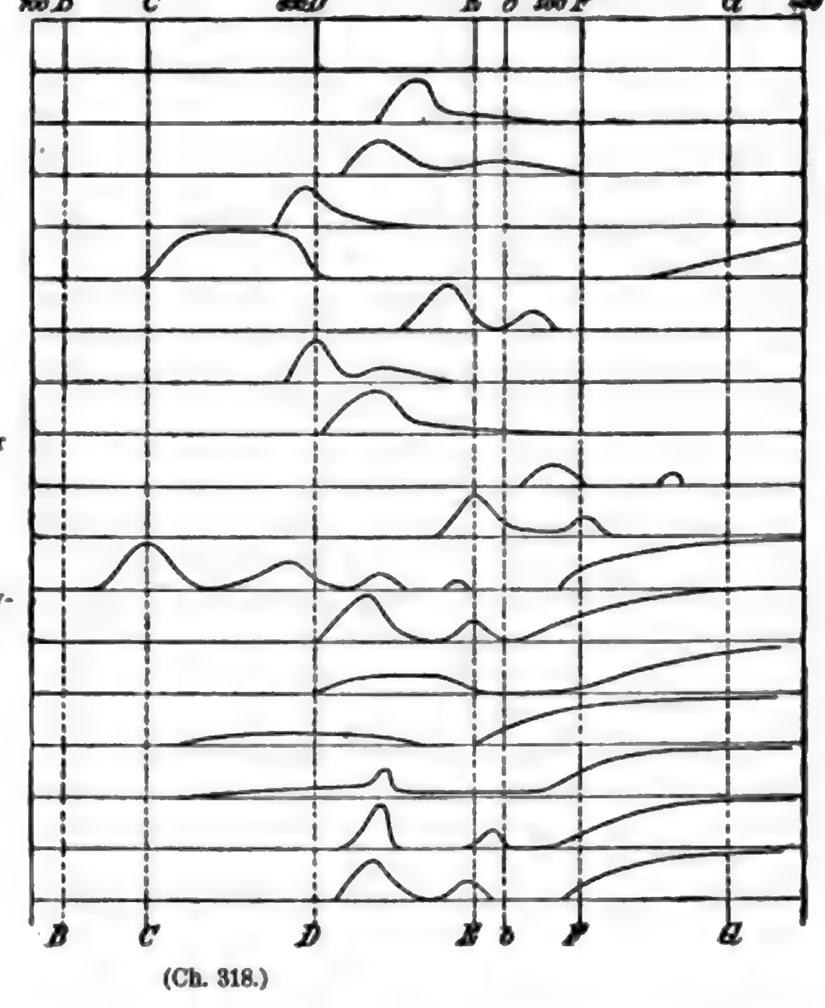
Osmium, Os. Rhodium, Rh. Ruthenium, Ru. Für die beiden letzten Elemente fehlen sichere Messungen. Bei Os hat HUGGINS eine Reihe von Linien des Funkenspectrums bestimmt, unter denen die Linie 442·2 die stärkste ist.

Palladium, Pd. Im Funken giebt $PdCl_2$ das aus zahlreichen Linien gebildete Spectrum, unter denen die Linien 569·6, 566·8, 554·7, 539·3, 516·5, 511·8 die bedeutendsten sind.

Iridium, Ir, zeigt im Funken nur schwache Linien. KIRCHHOFF bestimmte die Linien 634·7, 544·9 und 529·9.

Absorptionsspectra einiger organischer Stoffe.

Sonnenspectrum.
1. Fuchsin in H_2O.
2. Fuchsin in C_2H_6O.
3. Methylviolett in C_2H_6O.
4. Malachitgrün in C_2H_6O.
5. Chinolinroth in C_2H_6O.
6. Cyanin in H_2O.
7. Corallin in C_2H_6O.
8. Fluorescin in O_2H_6O, sehr verdünnt.
9. Eosin, sehr verdünnt.
10. Chlorophyll, frisch.
11. Blut, 40fach verdünntes Oxyhämoglobin.
12. reducirt zu Hämoglobin.
13. Blut, + KOH, heiss.
14. dasselbe, kalt.
15. dasselbe, + $(NH_4)_2S$.
16. Blut, + CO.



(Ch. 318.)

1. Anilinfarben.

Fuchsin, $C_{20}H_{19}N_3HCl$, wenig in H_2O löslich, zeigt in wässeriger, sehr verdünnter Lösung eine sehr kräftige Absorption zwischen *D* und *E*, näher an *E* als an *D*. Die Absorption nimmt nach Blau hin allmählich ab, von etwa $\lambda = 500$ an werden die blauen Farben wieder gut durchgelassen. In alkoholischer verdünnter Lösung hat die Absorption im Ganzen denselben Charakter, nur beginnt dieselbe der KUNDT'schen Regel gemäss schon etwas mehr nach dem Gelben zu. Ueber den Zusammenhang der Absorption mit der anomalen Brechung des Lichtes siehe pag. 24. Die Absorptionscurve in C_2H_6O ist sehr ähnlich derjenigen des Corallin. Vergl. Fig. 318, No. 1 und 2.

Anilinblau. Alkohollösliche Anilinblaue (Triphenylrosanilin und Diphenylaminblau) geben eine ausgeprägte Absorption in der Nähe von $\lambda = 600$, lassen aber die rein rothen Töne hindurch. Von den in Wasser löslichen zeigt Bairisch-Blau eine Absorption an derselben Stelle, während Alkaliblau von etwa $\lambda = 570$ alle rothen Strahlen auslöscht.

Anilinviolette. Das neuere Methylviolett hat, in C_2H_6O verdünnt, eine scharfe Absorption (No. 3) bei *D* mit dem Maximum bei $\lambda = 595$, nach Roth hin nimmt die Absorption schnell, nach Blau hin langsamer ab. Bei Benzyl-Methylviolett in C_2H_6O verdünnt ist der gesammte Charakter der Absorption derselbe, nur ist sie mehr nach Roth verschoben. Die älteren Violette (HOFMANN-Violett und PERKIN-Violett) zeigen Absorptionen zwischen *D* und *E*.

Anilingrün. Die verschiedenen Grüne zeigen alle gemeinsam eine Absorption des violetten und blauen Lichtes; von etwa $\lambda = 475$ an gehen die weniger brechbaren grünen Strahlen gut hindurch, eine scharfe Absorption tritt dann erst kurz vor der Linie *C* im Roth ein, um hinter *C* wieder zu verschwinden. Die Lage und Ausdehnung dieser rothen Absorption ist verschieden. Bei Malachitgrün und Aldehydgrün in C_2H_6O (No. 4) ist sie am ausgedehntesten und umfasst alle orangefarbigen Strahlen.

Chinolinroth zeigt in C_2H_6O verdünnt (No. 5) zwei ausgesprochene Absorptionsmaxima, das eine zwischen *D* und *E* kurz vor *E*, das zweite zwischen *E* und *F*. Aehnlich verhält sich Isochinolinroth. Chinolinroth fluorescirt sehr schön und ist als gelbempfindlich machender Sensibilisator in der photographischen Technik im Gebrauch.

Cyanin giebt in wässriger Lösung eine kräftige Absorption bei *D*, die in alkoholischer Lösung etwas mehr nach Roth hin verschoben ist. Auch Cyanin zeigt anomale Dispersion (No. 6).

2. Phenolfarbstoffe.

Von diesen Farbstoffen erwähnen wir Resorcinblau mit einem Absorptionsmaximum in alkoholischer verdünnter Lösung bei $\lambda = 613 \mu\mu$. Die Lösungen fluoresciren sehr schön mit rothem Lichte, sie machen eine Ausnahme von der Regel von STOKES.

Corallin in verdünnter alkoholischer Lösung zeigt eine Absorption, welche der des Fuchsins sehr ähnlich ist, jedoch etwas näher bei *D* beginnt als letztere (No. 7).

Fluoresceïn (Fluoresceïnkalium, auch Uranin genannt) in alkoholischer Lösung zeigt bei mässiger Verdünnung nur eine starke Absorption bei etwa *F*. Erst bei sehr weitgehender Verdünnung 1:1·5 Millionen löst sich der Absorptionsstreif in 2 getrennte Absorptionen bei $\lambda = 496$, den zweiten, schwerer wahrnehmbaren zwischen *F* und *G*. Die Lösungen des Fluoresceïns zeigen die nach ihnen genannten Fluorescenzerscheinungen noch in den grössten Verdünnungen (No. 8).

Eosin (Tetrabromfluoresceïnkalium) zeigt in sehr verdünnten Lösungen (1:100000) schöne Fluorescenz und die charakteristische Absorption der Eosine, bestehend aus einer kräftigen Absorption bei *E*, welche nach *F* allmählich abnimmt, um bei *F* ein zweites, aber nicht so kräftiges Maximum zu erreichen. Bei weniger verdünnten Lösungen ist nur eine breite Absorption von etwa 570 bis 470 bemerkbar (No. 9).

Ueber weitere Einzelheiten der Absorptionserscheinungen in den künstlichen Azo-, Anthracen-, Indigofarbstoffen und den natürlichen Farbstoffen sei auf das sehr eingehende Werk von H. W. VOGEL verwiesen. Wir behandeln hier nur noch Chlorophyll und Blut.

3. Chlorophyll. Ein frischer alkoholischer Extrakt grüner Blätter zeigt bei genügender Verdünnung vier Absorptionsstreifen in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums mit den Absorptionsmaximis bei $\lambda = 656$, 610, 575 und 536. Von *E* bis nahe *F* wird das grüne Licht gut hindurchgelassen, die blauen Farben werden dann wieder absorbirt (No. 10). Alte Lösungen zeigen ausser den vier aufgezählten Maximis noch ein fünftes zwischen *b* und *F*. Das grosse botanische Interesse, welches die Absorptionserscheinungen des Chlorophylls beanspruchen, erklärt das Vorhandensein einer ausserordentlich ausgedehnten Litteratur (vergl. TSCHIRCH, WIED. Ann.).

4. Blut. Das Blut der Arterien zeigt in wässriger Lösung in etwa 40facher Verdünnung ein Absorptionsspectrum (No. 11), welches durch zwei Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E*, der eine nahe an *D*, der zweite an *E*, und eine ziemlich gleichmässige Absorption der blauen Strahlen charakterisirt ist. Dieses Spectrum ist dem durch die Thätigkeit der Lunge oxydirten Blutfarbstoff, dem Oxyhämoglobin, eigenthümlich. Das Blut der Venen zeigt im Wesentlichen ebenfalls noch dasselbe Spectrum, da auch das Venenblut noch genug Oxyhämoglobin enthält Indessen tritt beim Venenblut noch Absorption der rothen Strahlen von *C* bis *B* hinzu. Reducirt man das Blut am besten durch eine Lösung von 1 Theil Eisenvitriol, 1 Theil Weinsäure

und 10 Theilen Wasser, so entsteht das Absorptionsspectrum des Hämoglobins (No. 12); in ihm sind die beiden vorher charakteristischen Absorptionsstreifen verschwunden und an ihrer Stelle eine gleichmässige, mässig starke Absorption zwischen *D* und *E* getreten. Bei Zufuhr von Sauerstoff tritt wiederum Oxydation ein und zugleich erscheint wieder das Absorptionsspectrum des Oxyhämoglobins.

Aehnlich wie die angegebene reducirende Flüssigkeit wirkt Schwefelammonium, jedoch tritt dann zu der Absorption des Hämoglobins noch eine solche bei $\lambda = 610$. Erwärmt man verdünntes Blut unter Zusatz von KOH, so tritt, so lange die Lösung warm ist, die Absorption No. 13 auf, welche nach dem Erkalten in die der No. 14 übergeht. Setzt man nunmehr Schwefelammonium zu, so entsteht die charakteristische Reaction, von reducirtem Hämatin (No. 15) herrührend, auf, bestehend in einer scharfen Absorption in der Mitte zwischen *D* und *E* und einer zweiten zwischen *b* und *F*. Diese Reaction tritt nicht ein, wenn das Blut vorher durch CO gesättigt war. In diesem Falle zeigt sich das Absorptionsspectrum No. 16 und bleibt unverändert bei Zusatz reducirender Mittel. Dieses specifische Verhalten ist für die forensische Chemie von grosser Wichtigkeit. DIETERICI.

Speichel.*) Speichel (1) nennt man die, in geringer Menge stets in der Mundhöhle befindliche, bei bestimmten Anlässen (Kauen von Speisen, Reizung der Geschmacksnerven durch Gewürze, ja selbst gewisse Vorstellungen) an Menge erheblich zunehmende Flüssigkeit. Dieselbe stellt ein Gemisch der Sekrete der »Speicheldrüsen« — *Parotis, Submaxillaris, Sublingualis* — dar, welchem sich noch das Sekret einer Reihe kleiner, in der Schleimhaut der Zunge und der Mundhöhle liegender Schleimdrüsen, sowie abgestossene Epithelien beimischen. Von geformten Bestandtheilen enthält der Speichel ausser den erwähnten grossen Plattenepithelzellen noch die sogen. Speichelkörperchen, welche grosse Aehnlichkeit mit den farblosen Blutzellen haben, diese jedoch bei weitem an Grösse übertreffen, sowie eine grosse Zahl von Mikroorganismen, unter denen constant Spirillen vorkommen.

Um gemischten menschlichen Speichel von normaler Beschaffenheit zu erhalten, genügt es, wenn man nach Ausspülung der Mundhöhle mit Wasser den Mund einige Zeit öffnet und abwärts neigt; es läuft dann allmählich Speichel ziemlich ununterbrochen ab. Bei genauerer Betrachtung der so erhaltenen Flüssigkeit, namentlich wenn man das Glas, in dem sie sich befindet, hin- und herneigt, sieht man, dass sie nicht homogen ist, sondern zum Theil aus einer schleimigen Masse, zum Theil aus einer dünnen, meistens etwas mit Luftblasen gemischten Flüssigkeit besteht, welche sich erst bei energischem Durchschütteln

*) 1) Die Lehrbücher der physiologischen Chemie von GORUP-BESANEZ, 3. Aufl., pag. 473; KÜHNE, pag. 1; HAMMARSTEN, pag. 139; HOPPE-SEYLER, Physiolog. Chemie, pag. 184, sowie die Lehrbücher der Physiologie. 2) F. BIDDER u. C. SCHMIDT, die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel 1852, pag. 10. 3) ELLENBERGER u. HOFMEISTER, Archiv d. Thierheilkunde 7, pag. 265 u. 433. 4) E. SALKOWSKI, VIRCHOW's Arch. 120, pag. 348. 5) E. SALKOWSKI, VIRCHOW's Arch. 109, pag. 358. 6) LEHMANN, Zoochemie, pag. 20. 7) J. SCHIFFER, REICHERT's Arch. f. Anat. u. Physiol. 1872, pag. 469. 8) KOROWIN, Centralbl. f. d. med. W. 1873, pag. 305 u. 261. 9) ASTASCHEWSKY, Centralbl. f. d. med. W. 1877, Nr. 30. 10) H. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, pag. 273, 294 u. 299. 11) JOHN, VIRCHOW's Arch. 122, pag. 271. 12) PASCHUTIN, Centralbl. f. d. med. W. 1871, No. 24. 13) NYLEN, MALY's Jahresber. f. 1882, pag. 241. 14) HAMMARSTEN, MALY's Jahresb. f. 1871, pag. 187. 15) E. SALKOWSKI, VIRCHOW's Arch. 120, pag. 125. 16) MALY u. EMICH, Monatshefte f. Chem. 4 (1883) pag. 89. 17) CHITTENDEN u. CUMMINS, MALY's Jahresb. f. 1885, pag. 319. 18) PLUGGE, Weekbl. van het Nederl. Tijdschr vor Genesk. 1888, II, Nr. 25. 19) E. SALKOWSKI, VIRCHOW's Arch. 105, pag. 48. 20) LOYE, Annal d'Hygiène publique 3. Reihe 20 (1888 II.), pag. 311. 21) CHITTENDEN u. SMITH, MALY's Jahresb. f. 1885, pag. 256. 22) CHITTENDEN u. PAINTER,

mischen; es gelingt indessen nicht, auf mechanischem Wege die beiden Flüssigkeiten zu trennen. Bei Thieren erhält man Speichel durch Einlegen eines Knebels in die Mundhöhle und Reizung der Mundschleimhaut durch Aetherdämpfe, durch Betupfen der Zunge mit Essigsäure oder auch Vorhalten von Futter. Sammelt man das Sekret der einzelnen Drüsen, so kann man unter Umständen auch die Sekretion durch den Kauakt anregen.

Allgemeiner Charakter des Speichels. Der gemischte Mundspeichel des Menschen stellt eine etwas fadenziehende, leicht trübe Flüssigkeit dar, aus welcher sich beim Stehen in der Regel ein Bodensatz absetzt, der aus Mundepithel, Speichelkörperchen, Mikroorganismen u. s. w. besteht.

Die Reaction des Speichels ist der Regel nach schwach alkalisch, doch reagirt er nicht selten, namentlich wenn längere Zeit seit der letzten Nahrungsaufnahme verflossen ist, sowie nach langem Sprechen neutral, selbst schwach sauer. Ferner ist seine Reaction häufig sauer bei Verdauungsstörungen und beim *Diabetes mellitus*. — Das specifische Gewicht ist sehr niedrig, nach BIDDER und SCHMIDT (2) nur 1·0026, nach anderen Autoren zwischen 1·003—1·006, der Gehalt an festen Substanzen ist somit sehr gering. Beim Kochen verändert sich der Speichel nicht merklich oder trübt sich schwach. Die Trübung wird auf den Gehalt des Speichels an Eiweiss bezogen. Deutliche Trübung zeigt der klar filtrirte Speichel beim Erhitzen zum Sieden öfters unter pathologischen Verhältnissen. Eine starke Trübung beim Kochen zeigt ferner der Speichel des Pferdes, doch beruht diese nicht auf der Ausscheidung von Eiweiss, sondern von kohlensaurem Kalk, welcher in dem Speichel dieser Thiere sich durch Kohlensäure gelöst findet [ELLENBERGER und HOFMEISTER (3)].

Als Bestandtheile des Speichels sind zu betrachten: Ptyalin — Albumin — Mucin — Rhodanalkalien — Ammonsalze — Anorganische Salze, namentlich Alkalisalze der Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Calcium, Magnesium, Spuren von Nitriten und Eisen. — Als häufiger, aber nicht constanter Bestandtheil ist Harnstoff anzusehen, ferner gehen verschiedene heterogene Substanzen in den Speichel über.

1. Bezüglich des Ptyalins (Speicheldiastase) und seiner Wirkung kann auf den Artikel »Fermente« in diesem Handbuch, Bd. IV, pag. 105, hingewiesen werden; es sei hier nur noch einiges nachgetragen.

Die Schnelligkeit, mit welcher der gemischte Speichel des Menschen auf

---

ebendas., pag. 259. 23) CHITTENDEN u. HUTCHINSON, ebendas. f. 1887, pag. 476. 24) HOPPE-SEYLER, Physiol. Chemie pag. 186. 25) VULPIAN, Compt. rend 188, pag. 1165. 26) POUCHET MALY's Jahresb. f. 1879, pag. 367. 27) A. BÖTTGER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, pag. 350. 28) SOLERA, MALY's Jahresb. f. 1877, pag. 256. 29) COLASANTI, MOLESCHOTT's Unters. z. Naturl. 14, 2. Heft. 30) J. MUNK, VIRCHOW's Arch. 69, pag. 350. 31) BRUYLANTS, Bull. de l'acad. de med. de Belgique 2, pag. 18. 32) C. WURSTER, Ber. d. d. chem. Ges. 22, pag. 1901. 33) GRIESS, ebendas. 11, pag. 624. 34) WERTHER, PFLÜGER's Arch. 38, pag. 293. 35) LANGLEY u. FLETSCHER, MALY's Jahresb. f. 1883, pag. 258. 36) NOVI, Ebendas. pag. 175. 37) FLEISCHER, MALY's Jahresb. f. 1883, pag. 258. 38) RABUTEAU, MALY's Jahresb. f. 1872, pag. 157. 39) RITTER, MALY's Jahresb. f. 1876, pag. 166. 40) BUJWID, VIRCHOW's Arch. 91, pag. 190. 41) FLEISCHER u. BRINKMANN, Deutsch. med. Wochenschr. 1880, Nr. 49. 42) POUCHET, MALY's Jahresb. f. 1879, pag. 367. 43) HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem., pag. 188. 44) HAMMARBACHER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 302. 45) ASTASCHEWSKY, Centralbl. f. d. med. W. 1878, No. 15. 46) R. KÜLZ, Zeitschr. f. Biol. 23, pag. 321. 47) ECKHARD, CANSTETT's Jahresb. f. 1862 I.

Stärkekleister einwirkt, ist eine ganz ausserordentliche. Bei Anwendung von 40° warmem Stärkekleister erfolgt die Einwirkung fast momentan. Mischt man 10 Cbcm. 1 proc. Stärkekleister (= 0·1 Stärke) von 40° mit 1 Cbcm. Speichel, so giebt die Mischung nach einmaligem Durchschütteln schon schöne Zuckerreaction und das Amylum ist durch Jod nicht mehr nachweisbar, sondern neben Maltose nur noch Erythrodextrin. Es gelingt nicht, bei der Mischung so schnell zu verfahren, dass Amylum nachweisbar bleibt (4).

Die Frage, ein wie grosses Quantum Amylum der Speichel verzuckern könne, ist nicht genauer untersucht. Ebensowenig ist eine Verhältnisszahl zwischen dem Ptyalin und dem Amylum festgestellt; einerseits ist es noch zweifelhaft, ob das Ferment überhaupt schon in reiner Form dargestellt worden ist, andrerseits ist es nach Analogie mit anderen thierischen Fermenten wahrscheinlich, dass die Wirksamkeit des Fermentes durch die bei der Darstellung angewendeten Agentien abgeschwächt wird.

Nach gelegentlichen, von E. SALKOWSKI (5) angestellten Beobachtungen wurden 10 Grm. Kartoffelstärke mit 100 Ccbm. Wasser verkleistert, bei einer Temperatur von 40° durch 5 Cbcm. Speichel in 30 Sekunden verflüssigt und in ein Gemisch von löslicher Stärke und reducirenden Kohlehydraten umgewandelt; auch noch bei 1 Cbcm. Speichel trat in 1½ Minuten Verflüssigung ein, jedoch bildete sich nur lösliche Stärke. Pathologischer Speichel (bei *Angina tonsillaris*) wirkt trotz sehr vermehrter Quantität der Absonderung ebenso stark.

Die Angabe, dass nur der gemischte Speichel zuckerbildend wirke, nicht die Sekrete der einzelnen Drüsen, hat sich für den Menschen, soweit eine gesonderte Aufsammlung möglich ist, nicht bestätigt, ebenso fanden im Gegensatz zu älteren Angaben (6) SCHIFFER (7) und KOROWIN (8) den Speichel der Neugeborenen schon wirksam, obgleich in diesem Fall bei der naturgemässen Nahrung das Ferment keine Verwendung finden kann; ob ebenso wirksam, wie der Speichel des Erwachsenen, ist allerdings nicht festgestellt. KOROWIN konstatirte dasselbe auch für den Auszug der Parotisdrüse.

Der Speichel der Thiere wirkt verschieden stark. Derjenige des Hundes wurde oft unwirksam gefunden, den Speichel des Pferdes fanden ELLENBERGER und HOFMEISTER (3) stark wirksam. ASTASCHEWSKY (9) bringt den Speichel verschiedener Thiere nach ihrer Wirksamkeit in folgende absteigende Reihe: Ratte, Kaninchen, Katze, Hund, Schaf, Ziege. Die diastatische Wirkung beim Pferd war wechselnd, bei der Ziege äusserst gering.

CL. BERNARD fand, dass der frische Speichel des Hundes unwirksam sei und seine Wirksamkeit erst beim Stehen an der Luft annehme. Aehnliche Angaben sind in neuerer Zeit von H. GOLDSCHMIDT (10) für den Parotisspeichel des Pferdes gemacht. Auch diesen fand GOLDSCHMIDT unwirksam, er wurde wirksam beim Stehen an der Luft, ob in Folge des Hineingelangens von Mikroorganismen, konnte nicht entschieden werden. JOHN (11) fand gleichfalls wiederholt frischen menschlichen Speichel weniger wirksam, als solchen, der einen Tag an der Luft gestanden hatte. Möglicherweise handelte es sich hierbei um ein Zymogen.

Ausserordentlich zahlreiche Versuche sind angestellt worden über den Einfluss verschiedener chemischer Körper auf den Verlauf der Fermentation. Dem hierüber bereits in dem Artikel »Fermente« Berichteten seien noch folgende Angaben aus neuerer Zeit hinzugefügt.

Der Zusatz von Dextrin und Traubenzucker zu dem Gemisch von Amylum und Speichel ändert an dem Verlauf des Processes nichts [PASCHUTIN (12)], über den Einfluss der Maltose liegen keine Angaben vor. Mineralsäuren beeinträchtigen nicht allein die diastatische Wirkung des Speichels, sie schädigen auch das Ferment selbst. Wurde Speichel zuerst mit Salzsäure neutralisirt, dann soviel Salzsäure hinzugesetzt, dass der Gehalt an HCl 0·1 % betrug, dann 10 Minuten

bei 37° digerirt, so war der Speichel, auch neutralisirt, unwirksam geworden [NYLEN (13)]. Dass auch organische Säure — Essigsäure und Milchsäure — hemmend wirken können, ist von HAMMARSTEN (14) angegeben. E. SALKOWSKI (15) fand später, dass Weinsäure sehr viel stärker stört, wie Essigsäure: während bei Essigsäure 1 pro Mille nach 2 Stunden kein Amylum mehr nachweisbar war, war dieses bei Weinsäure noch nach 24 Stunden der Fall und es hatten sich in dieser Zeit nur Spuren von Zucker gebildet. Dieser Befund ist von Interesse mit Rücksicht auf die diätetische Verwendung der Essigsäure. Genauer verfolgt ist die Wirkung der organischen Säuren von JOHN (11). Nach ihm ist die Wirkung des Speichels bei 3 % Propionsäure, 2·5 % Essigsäure, 1·2 % Buttersäure, Bernsteinsäure, Valeriansäure, 0·5 % Aepfelsäure und Milchsäure, 0·13 % Weinsäure und Ameisensäure, 0·07 % Oxalsäure aufgehoben. Irgend eine gesetzmässige Beziehung konnte nicht aufgefunden werden.

Eine stark störende Wirkung üben nach MALY und EMICH (16), sowie nach CHITTENDEN und CUMMINS (17) die Gallensäuren aus: 0·2 % Taurocholsäure, sowie 1 % Glycocholsäure hielt die Wirkung völlig auf, jedoch ist die Einwirkung der Gallensäure zum Theil auf ihre Acidität zu beziehen, da gallensaure Salze nur sehr geringen Einfluss zeigten. Eine störende Wirkung auf die Fermentation wurde von PLUGGE (18) im Gegensatz zu E. SALKOWSKI (19) auch dem käuflichen sogen. Saccharin (Gemisch von Anhydroorthosulfaminbenzoësäure und p-Sulfaminbenzoësäure) zugeschrieben, doch zeigte letzterer (19, 14), sowie LOVE (21), dass es sich dabei nicht um specifische Wirkung handelt, sondern lediglich um Säurewirkung. Angaben über die Wirkung zahlreicher anderer Körper, sowie über den Einfluss der Verdauung haben CHITTENDEN und SMITH (21), CHITTENDEN und PAINTER (22), CHITTENDEN und HUTCHINSON (23) gemacht; bemerkenswerth ist von den letzteren Angaben namentlich, dass 0·0001 % Uranylnitrat nur noch eine Spur von Fermentation aufkommen lässt.

2. Albumin ist als Bestandtheil des normalen Speichels nicht sicher erwiesen. Nach HOPPE-SEYLER (24) »scheint eine Spur in der Hitze gerinnbaren Albuminstoffes im Speichel der Menschen und Thiere constant zu sein«. Eine deutliche Gerinnung ist aber sehr häufig beim Erhitzen des Speichels zum Sieden, auch wenn er neutral oder schwach sauer reagirt, nicht wahrzunehmen, und die sonst dafür angeführten Reactionen — die Biuretreaction, die MILLON'sche und die Xanthoproteïnreaction — können auch von dem Gehalt an Mucin abhängen. Für die letztere kommt auch der Gehalt an Epithelien in Betracht. In pathologischem Speichel fand SALKOWSKI (5) nur Spuren von Albumin, dagegen VULPIAN (25) im Speichel von Nierenkranken (nach Einspritzung von Pilocarpin) 0·145 bis 0·182 pro Mille, POUCHET (26) sogar, gleichfalls bei Nierenkranken, 1·98 und 2·51 pro Mille Eiweiss.

3. Mucin ist ein constanter Bestandtheil des gemischten Speichels, auch des pathologischen (5), Angaben über die Mengenverhältnisse fehlen jedoch. Das Mucin fällt aus dem Speichel bei Essigsäurezusatz aus.

4. Rhodanalkali findet sich im menschlichen Speichel wohl regelmässig, oft nur in sehr geringen, eben durch Reactionen nachweisbaren Spuren. Für die Anwesenheit von Rhodanverbindungen liegen ausser den am Speichel direkt angestellten Reactionen noch verschiedene andere Beweise vor, jedoch ist bisher die Gegenwart derselben noch nicht durch Analysen bestätigt.

Zum Nachweis wird benutzt: 1. Zusatz von verdünntem Eisenchlorid zu dem mit einem Tropfen Salzsäure angesäuertem Speichel: Rothfärbung. 2. Man zieht einen mit Guajaktinktur getränkten, dann getrockneten Streifen schwedisches Filtrirpapier durch eine Kupfersulfatlösung 1:2000 und trägt auf denselben einen Tropfen Speichel auf: die benetzte Stelle wird augenblicklich blau [BÖTTGER (27)]. 3. SOLERA (28) empfiehlt zum Nachweis die durch Rhodanalkali

bewirkte Reduction der Jodsäure zu Jod. 4. Colasanti (29) empfiehlt, den alkoholischen Auszug vom eingedampften Speichel zu verdunsten und den Rückstand in Wasser zu lösen. Auf Zusatz von Kupfersulfat zu dieser Lösung tritt Grünfärbung ein.

Die Quantität des Rhodans bestimmte J. Munk (30) durch Fällung des alkoholischen Auszugs mit Silbernitrat und Feststellung des Schwefelgehaltes dieses Niederschlags zu 0·014 ⅌ Rhodannatrium. Bruylant (31) fand nach einer colorimetrischen Methode in 45 Fällen nur Spuren von Schwefelcyanalkali, bis 0·0698 Grm. im Liter, im Mittel 0·0374 Grm. Ueber die Entstehung und Bedeutung der Sulfocyansäure im Speichel ist nichts bekannt.

5. Ammoniak resp. Ammonsalz ist nach Wurster (32) ein constanter Bestandtheil des Speichels und zwar im Mittel 0·136 pro Mille.

6. Sehr häufig enthält der Speichel auch salpetrige Säure [P. Griess (33)], doch soll nach Wurster diese erst nachträglich aus dem Ammoniak durch Oxydation hervorgehen. Die Oxydation bewirkt das stets im Speichel vorhandene Wasserstoffsuperoxyd.

7. Der Gehalt des Speichels an Chloriden steigt nach Heidenhain bei Zunahme der Sekretion (durch Nervenreizung oder Pilocarpininjection) und zwar nach Werther (34) bis 0·77 ⅌ NaCl; damit stimmen auch die Angaben von Langley und Fletscher (35) überein. Novi (36) constatirte Zunahme der Chloride bei Injection von Chlornatrium in die Blutbahn.

8. Harnstoff wurde von R. Fleischer (37) im normalen Zustand vermisst, von Rabuteau (38) angegeben. Dagegen fand Fleischer im Speichel von 45 Nierenkranken (nachdem die Sekretion durch Pilocarpininjection angeregt war), 37 Mal Harnstoff, im Maximum jedoch nur 0·3—0·4 Grm. pro Tag. Ritter (39) giebt an, im Speichel eines Kranken, der nur 3—7 Grm. pro Tag Harnstoff durch den Harn entleerte, 4·1 Grm. Harnstoff gefunden zu haben. Aeltere Angaben über den Gehalt des Speichels an giftigen Substanzen, namentlich die von Gautier über einen in Alkohol und Wasser löslichen, auf Vögel giftig wirkenden Körper im Speichel konnte Bujwid (40) nicht bestätigen.

Mancherlei dem Organismus zugeführte heterogene Substanzen gehen in den Speichel über, so Jodkalium (41), Blei (44).

Die quantitative Zusammensetzung des gemischten Mundspeichels des Menschen geht aus folgenden Analysen hervor (43).

	I	II	III
Wasser	994·10	995·16	994·70
Feste Stoffe	5·90	4·84	5·30
Lösliche organische Substanz	1·42	1·34	3·27
Epithelien	2·13	1·62	—
Schwefelcyankalium	0·10	0·06	—
Anorganische Salze	2·19	1·82	1·03

Analyse I. rührt von Frerichs, II. von C. Schmidt und Jacubowitsch, III. von Herter her. Etwas anders gruppirt sind die Ergebnisse einer neueren Analyse von Hammerbacher (44).

Wasser	994·20	Ptyalin + Albumin	1·39
Feste Stoffe	5·80	Anorganische Salze	2·21
Epithelien + Mucin	2·25	Rhodankalium	0·04

Die Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Analysen ist, wie man sieht, eine ziemlich nahe.

In 100 Thln. der Asche fand HAMMERBACHER:

Kali	45·71	Schwefelsäure	6·35
Natron	9·59	Phosphorsäure	18·85
Kalk (mit Spuren von Eisenoxyd)	5·01	Chlor	18·35
Magnesia	0·16		

Hinsichtlich der einzelnen, den gemischten Speichel constituirenden Sekrete mögen folgende kurze Angaben genügen:

1. Das Sekret der Ohrspeicheldrüse *(Parotis)* ist bei Thieren und Menschen durch Einführung einer Canüle in den Ausführungsgang von der Mundhöhle her leicht zu gewinnen.

Der Parotisspeichel beim Menschen bildet eine bald mehr trübe, bald klare dünne, nicht fadenziehende, eiweissfreie Flüssigkeit. Sie reagirt in der Regel alkalisch, kann aber auch in nüchternem Zustand neutral oder sauer sein, wenn die Absonderung gering ist [ASTASCHEWSKY (45)]. Zum Sieden erhitzt, trübt sich der Parotisspeichel, die Trübung verschwindet nicht auf leichten Essigsäurezusatz, beruht also wohl auf Eiweissgehalt. Die diastatische Wirkung ist ausgesprochen.

Das mit allen Cautelen gesammelte Parotissekret vom Menschen giebt nach R. KÜLZ (46) beim Evacuiren 0·84—1·46 Vol.-§ O, 2·37—3·77 N, 2·31—4·652 CO_2; nach dem Zusatz von Phosphorsäure erhält man noch 40·17—62·47 Vol.-§ CO_2, die Quantität der Kohlensäure hängt von der Alkalescenz ab. Die Alkalescenz wächst nicht nach reichlicher Nahrungsaufnahme, während der Harn danach schwächer sauer resp. alkalisch reagirt.

2. Das Sekret der Unterkieferdrüse *(Submaxillaris)* konnte ECKHARD (47) gleichfalls durch Einführung einer dünnen Glasröhre in den Ausführungsgang beim Menschen gewinnen. Das Sekret ist unmittelbar nach der Entleerung wasserhell und dünnflüssig, wird später viel zäher und setzt an der Luft Flocken ab; es reagirt alkalisch, trübt sich beim Kochen und wird nach Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure noch trüber. Es ist diastatisch wirksam.

Das Submaxillardrüsensekret des Hundes enthät Mucin, kein Eiweiss. Es trübt sich beim Kochen, auch schon beim Stehen unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk. Es zeigt keine oder sehr schwache diastatische Eigenschaften; lässt man es aber einige Tage stehen, so nimmt es saccharificirende Eigenschaften an.

3. Das Sekret der Unterzungendrüse *(Sublingualis)* lässt sich beim Menschen nur tropfenweise erhalten, es ist nur constatirt, dass es stark alkalisch und sehr zähe ist.

4. Das Sekret der Mundschleimhaut selbst haben BIDDER und SCHMIDT zu erhalten gesucht durch Unterbindung sämmtlicher Ausführungsgänge der Speicheldrüsen. Die Quantität der Mundflüssigkeit nimmt dadurch ausserordentlich ab. Die Mundschleimhaut erscheint trocken und trockene Nahrungsmittel können nur schwierig und mit Anstrengung verschluckt werden. Der Mundschleim reagirt alkalisch, enthält 9·98§ Trockensubstanz und zwar 6·13§ organische Substanz.

E. SALKOWSKI.

Sprengstoffe.*) Unter Sprengstoffen versteht man solche mechanische Gemenge oder einzelne Substanzen von festem oder flüssigem Aggregatzustande, welche durch äussere Einflüsse wie Entzündung, Erhitzung oder Stoss momentan zerfallen und hierbei ganz oder theilweise in gasförmigen Zustand übergehen. Je nach dem Charakter des Sprengstoffes ist die Quantität und Temperatur, sowie die zur Entbindung jener Gase erforderliche Zeit verschieden und damit auch die Wirkungsweise des betreffenden Sprengstoffes, welche sich entweder als eine mehr

*) Die Literaturangaben für diesen Artikel stehen ausnahmsweise am Ende desselben.

treibende, wie z. B. bei den verschiedenen Pulvern oder in der Zertrümmerung des widerstehenden Mittels, so beim Nitroglycerin und seinen Verwandten, äussert.

Demgemäss kann man die Sprengstoffe in zwei Gruppen eintheilen: weniger sprengkräftige und sehr sprengkräftige (brisante). Es liegt aber auf der Hand, dass eine strenge Trennung nach diesen Gruppen nicht durchführbar ist. Wir ziehen es deshalb vor, in der nachfolgenden Abhandlung einerseits das Schwarzpulver und diesem ähnliche und ähnlich wirkende Stoffe, andererseits das Nitroglycerin, die Nitrocellulose und diesen verwandte Körper, also die sogen. brisanten Sprengstoffe zu behandeln.

I. Gruppe der treibenden Sprengstoffe (Schwarzpulver u. s. w.).

Ueber Erfinder und Zeit der Erfindung des Schiesspulvers giebt die Geschichte keine sicheren Anhaltspunkte (1), wahrscheinlich fällt die Erfindung des Schiesspulvers in eine Zeit, welche unserer jetzigen Zeitrechnung voranging. Die bekannte Erzählung, nach welcher ein deutscher Mönch, BERTHOLD SCHWARZ, gelegentlich alchymistischer Versuche das Schiesspulver im Jahre 1320 erfunden habe, erwies sich als nicht stichhaltig. Aber auch die Annahme, dass die Chinesen die Erfinder des Schiesspulvers seien, kann mit Sicherheit nicht gemacht werden. Sie verwendeten zwar Salpeter in der Feuerwerkerei und benutzten Raketen zur Vergrösserung der Wurfweite ihrer Pfeile. Man weiss jedoch nicht, ob ihnen die explodirende und treibende Wirkung, also die charakteristischen Eigenschaften des Pulvers bekannt waren. Zieht man letztere in Rücksicht, so dürfte den Arabern die Erfindung des Schiesspulvers etwa in den ersten Jahren des 14. Jahrhunderts zuzuschreiben sein. Nach einem in der Petersburger Bibliothek befindlichen, von RENAUD und FAVÉ aufgefundenen arabischen Manuskripte, soll in eine hölzerne Kanone mit Zündloch *(Medfaa)* eine Mischung von 10 Thln. Salpeter, 2 Kohle und 1½ Schwefel gebracht werden, um damit eine Kugel zu schleudern. In Europa scheint das Schiesspulver erst gleichzeitig mit seiner Anwendung für Geschütze im Kriege zu Anfang des 14. Jahrhunderts bekannt geworden zu sein. Seine Verwendung als Sprengmittel für Zwecke des Bergbaues datirt sogar erst aus dem 17. Jahrhundert. Dass die Wirkung des Pulvers auf einer Gasentwickelung beruhe, sprach zuerst VAN HELMONT (2) gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts aus, und die Gasentwickelung beim Abbrennen von Schiesspulver untersuchten gegen Ende des gleichen Jahrhunderts BOYLE, BERNOULLI, NEWTON u. A.

GLAUBER beschreibt in seinen Furnis novis philosophicis (1648) ein Pulver, welches »fulminiret«, und das aus 1 Thl. *Salis Tartari,* 1½ Thln. *Sulphuris* und 3 Thln. *Salis Nitri* zusammengerieben werden soll. Als Schmelzpulver, mit welchem nach ihm Mineralien und Metalle geschmolzen werden können, empfiehlt er eine »Mixtur« aus 1 Thl. Sägespäne von Lindenholz, 2 Thln. Schwefel und 9 Thln. gereinigtem und getrocknetem Salpeter. BOYLE weiss in seiner Schrift: »of man's great ignorance of the uses of natural things« bereits einen Unterschied in der Art der Zündung des Pulvers zu machen. Er sagt, wenn man das Präparat von unten anzünde (durch allmähliches Erhitzen des Gefässes), so detonire es, von oben angezündet detonire es aber nicht und sei es zum Schmelzen der Metalle brauchbar (3).

Unter Schiesspulver im Allgemeinen versteht man ein mechanisches Gemenge von Kohle, Schwefel und Salpeter, welches bei seiner Herstellung gekörnt worden ist. Auf eine andere, ältere Anschauung über die Natur des Schiesspulvers von

von Breithaupt (4), wonach dasselbe »eine durch chemische und elektrische Affinität gebundene homogene Masse« sei, möge nur als historische Merkwürdigkeit hingewiesen werden.

Die Menge der das Pulver zusammensetzenden Bestandtheile kann schwanken innerhalb gewisser nicht sehr weit auseinanderliegender Grenzen, welche einerseits durch die Art der Verwendung des Pulvers, andererseits durch die Rücksichtnahme auf die vollständige Verbrennung und grösstmögliche Gasentwickelung gegeben sind. Das Schiesspulver setzt sich annähernd zusammen aus 2 Mol. Kaliumnitrat, 1 Mol. Schwefel und 3 Mol. Kohle, folglich in 100 Thln. aus 74·84 Salpeter, 11·84 Schwefel und 13·32 Kohle, und damit stimmen auch näherungsweise die Mischungsverhältnisse der Militär-Gewehrpulver verschiedener Länder:

	Deutsches Reich	Russland	England	Frankreich*)	Schweden	Belgien	Oesterreich	Vereinigte Staaten
Salpeter	74	75	75	74	75	75	75·5	76
Schwefel	10	10	10	10·5	10	12·5	10	10
Kohle	16	15	15	15·5	15	12·5	14·5	14

Beim Pulver für Militärgewehre legt man naturgemäss besonderen Werth auf eine möglichst hohe Triebkraft, während man bei Jagdpulver das Augenmerk auf schnelle Entzündlichkeit richtet. Deshalb vermehrt man in den Sätzen für Jagdpulver den Gehalt an Salpeter, auch zieht man Rothkohle der Schwarzkohle vor. In nachstehender Tabelle ist die Zusammensetzung einiger Jagdpulversorten gegeben:

	Salpeter	Schwefel	Kohle	Graphit u. s. w.	Feuchtigkeit
Deutsches Jagdgulver	78·5	10	11·5	—	—
Französisches Jagdpulver	78	12	10	—	—
Englisches Jagdpulver	77·04	11·20	11·80	0·29	0·35
	77·26	9·40	10·96	0·34	0·24
franz. Jagdp. mit Schwarzkohle	78	12	10	—	—
franz. Jagdp. mit Rothkohle	80	14	10	—	—

Bedeutendere Abweichungen in den Mengenverhältnissen der Componenten treten ein, wenn es sich um die Herstellung von Sprengpulver handelt. Sprengpulver soll bei seiner Entzündung eine möglichst grosse Menge Gase entwickeln; es soll aber auch zu wesentlich billigerem Preise hergestellt werden als die übrigen Pulversorten. Diese Anforderungen suchte man zu erfüllen, indem man den Gehalt an Salpeter erniedrigte, die Menge des Schwefels oder der Kohle oder beider erhöhte. Die folgende Tabelle, in welcher neuerdings benutzte Sprengpulversätze mitgetheilt sind, lässt jene Verhältnisse erkennen:

	Deutscher	französischer	italienischer Satz
Salpeter	66	62	70
Schwefel	12·5	18	18
Kohle	21·5	20	12

In Folge des geringen Salpetergehaltes brennen diese Pulversorten langsam ab und den gebildeten Gasen ist dadurch Gelegenheit gegeben, durch Gesteinsritzen zu entweichen, was bedeutende Kraftverluste zur Folge hat. Anderseits giebt die grosse Menge von Kohle Veranlassung zu unvollständiger Verbrennung

*) Es ist dies die Mischung, welche in Frankreich 1866 für das Chassepot-Gewehr eingeführt wurde. Das hieraus hergestellte Pulver führt die Bezeichnung poudre modèle oder poudre B.

und Bildung von Kohlenoxyd, wodurch die Triebkraft herabgesetzt wird. Es ist deswegen der Vorschlag gemacht worden, Sprengpulversorten mit möglichst hohem Salpetergehalt herzustellen.

Entzündlichkeit.

Der Entzündungspunkt des Schiesspulvers liegt hinreichend hoch, um eine vollständig gefahrlose Handhabung desselben zu gewährleisten. Nach den, allerdings schon alten Versuchen von VIOLETTE (5) liegen die Entzündungstemperaturen verschiedener Pulversorten wie folgt:

	Entzündungstemperatur.	
	Pulver in eckigen Körnern	Pulverstaub
1. Sprengpulver	270°	265°
2. Kriegspulver	276°	266°
3. Feines Jagdpulver	280°	267°
4. Extra feines Jagdpulver . .	320°	270°

Pulverstaub (Mehlpulver) entzündet sich also niedriger wie gekörntes Pulver.

Es liegen übrigens noch andere Beobachtungen über den Entzündungpunkt von Schiesspulver vor, welche von den VIOLETTE'schen Resultaten nicht unwesentlich differiren. So fand HORSLEY (6) die Entzündungstemperatur eines Kanonenpulvers zu 600° F. (315$\frac{5}{9}$° C.), während LEIGNE und CHAMPION für Geschützpulver die Entzündungstemperatur zu 295°, diejenige für Jagdpulver zu 288° angeben.

Das Schiesspulver lässt sich durch Stoss, Schlag, Temperaturerhöhung, durch brennende oder glühende Körper, sowie durch den elektrischen Funken oder Strom zur Entzündung bringen. Letztere erfolgt durch Stoss oder Schlag von Eisen auf Eisen, Eisen auf Messing oder Messing auf Messing, nicht so leicht von Eisen auf Kupfer oder von Kupfer auf Kupfer, Bronze auf Kupfer oder Bronze auf Holz. Brennende Körper bewirken nur dann rasche Entzündung, wenn sie sehr heiss sind. Eine Gas- oder Spiritusflamme entzündet Pulver erst, nachdem sie einige Sekunden darauf eingewirkt hat, Schiessbaumwolle kann über Pulver abgebrannt werden, ohne dasselbe zu verändern, weil die Verbrennung der Schiessbaumwolle so rasch vor sich geht, dass das darunter liegende Pulver nicht hinreichend erwärmt wird. Feuerschwamm bewirkt die Entzündung des Pulvers erst, nachdem er zu Kohle verglimmt ist. Am zweckmässigsten bringt man Pulver durch glühende Körper zur Entzündung, insbesondere durch ins Glühen versetzte Schliessungsdrähte aus Platin oder Eisen in elektrischen Leitungen. Der Funke der Elektrisirmaschine oder Leydener Flasche wirft die Pulverkörner nur auseinander, ohne sie zu entzünden, es sei denn, dass durch Einschalten eines schlechten Leiters (z. B. ein nasser Bindfaden) die Entladung verlangsamt wird. Handelt es sich um Entzündung mehrerer Pulverladungen gleichzeitig, so bedient man sich kräftiger Inductionsströme, wie sie der RHUMKORFF'sche Apparat liefert. Häufig, namentlich bei Sprengungen unter Wasser, benutzt man zur Einleitung der Explosion besondere kleine, mit Knallquecksilber geladene Patronen, in welche die Leitungsdrähte geführt sind. Die Drähte werden innerhalb dieser Patronen auf 2 Millim. unterbrochen.

Der Grad der Entzündlichkeit eines Schiesspulvers hängt ausser von seiner Zusammensetzung jedenfalls auch von der Dichtigkeit und Grösse der Pulverkörner und der Beschaffenheit der Kohle, als desjenigen Körpers, welcher die Entzündung einleitet, ab; je weniger stark eine Kohle gebrannt ist, um so schneller

fängt sie Feuer. Unter gewöhnlichem oder erhöhtem Luftdruck geht die Entzündung des Pulvers unter Explosion vor sich. Die Ansichten gehen aber auseinander, ob es vortheilhafter ist, die Entzündung einer Ladung von unten oder von oben (also unmittelbar hinter dem Geschoss) zu bewirken. Das letztgenannte Verfahren, welchem man den Vorzug zuschreibt, dass ein vollständiges Abbrennen der Pulverladung erfolgt, war bekanntlich bei der Patrone des Zündnadelgewehres zur Anwendung gebracht. Die Patronen der neuen Gewehre sind aber wieder mit Zündung vom Boden der Patrone aus versehen, ungeachtet des Uebelstandes, dass bei der Abgabe des Schusses Pulver in nicht unbeträchtlicher Menge unverbrannt weggeschleudert wird. Im luftverdünnten Raume erfolgt die Entzündung des Pulvers schwerer und ohne Explosion. Nach BIANCHI (8) brennt Pulver, welches man in einem Körbchen aus Platindraht in der Luftleere durch den electrischen Strom erhitzt, nur langsam ab. Die angewendete Erhitzungstemperatur wird von BIANCHI zu 2000° angegeben. Zu ähnlichen Resultaten gelangten HEEREN (9) und ABEL (10). Letzterer fand, dass, wenn kleine Mengen Pulver im Vacuum bei 15—51 Millim. Druck mit einem glühenden Platindraht berührt werden, die dem Draht zunächst liegenden Körner unter Entwickelung von Schwefeldämpfen schmelzen und sich dann erst entzünden.

Die Verbrennung des Pulvers geht auch vor sich in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Kohlensäuregas und zwar mit derselben Lebhaftigkeit wie in der Luft. Dagegen soll sich Pulver in Wasserstoffgas nicht entzünden lassen (11).

Verbrennungsgeschwindigkeit.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist von verschiedenen Umständen abhängig: zunächst von der Beschaffenheit der Rohmaterialien. Enthält der Salpeter hygroskopische Chlorüre, so wird die Verbrennung in Folge der vom Pulver aufgenommenen Feuchtigkeit verzögert; anderseits erhöht eine nicht scharf geglühte, also wasserstoffreiche Kohle die Intensität der Verbrennung. Auch die Darstellungsmethode ist von Einfluss: es verbrennt Walzmühlenpulver rascher als Tonnenpulver und dieses wieder schneller als Stampfmühlenpulver. Die Verbrennungsgeschwindigkeit des Pulvers steht ferner im umgekehrten Verhältniss zum spec. Gew., abgerundetes und deshalb dichteres Pulver verbrennt also langsamer als nicht abgerundetes. Bei ungekörntem Pulver ist die Verbrennung weniger rasch als bei gekörntem, weil bei ersterem die Zwischenräume zwischen den einzelnen Theilchen klein sind und deshalb das Durchschlagen der Flamme sich langsamer vollzieht. Eckiges Pulver entzündet sich schneller und verbrennt rascher wie rundes, weil es in Folge seiner Form mehr Angriffspunkte für die Flamme bietet. Auch der von den Pulvergasen zu überwindende Widerstand, wie dies beim Abfeuern eines scharfen Schusses der Fall ist, beschleunigt die Verbrennungsgeschwindigkeit, weil sich der Verbrennungsprocess in kleinerem Raume vollzieht, und die entwickelte Wärme die Temperatur der gebildeten Gase erhöht (12). Neuerdings wird angegeben, dass die Vergasungsdauer von 1 Kgrm. Pulver $\frac{1}{100}$ Sekunde betrage (13).

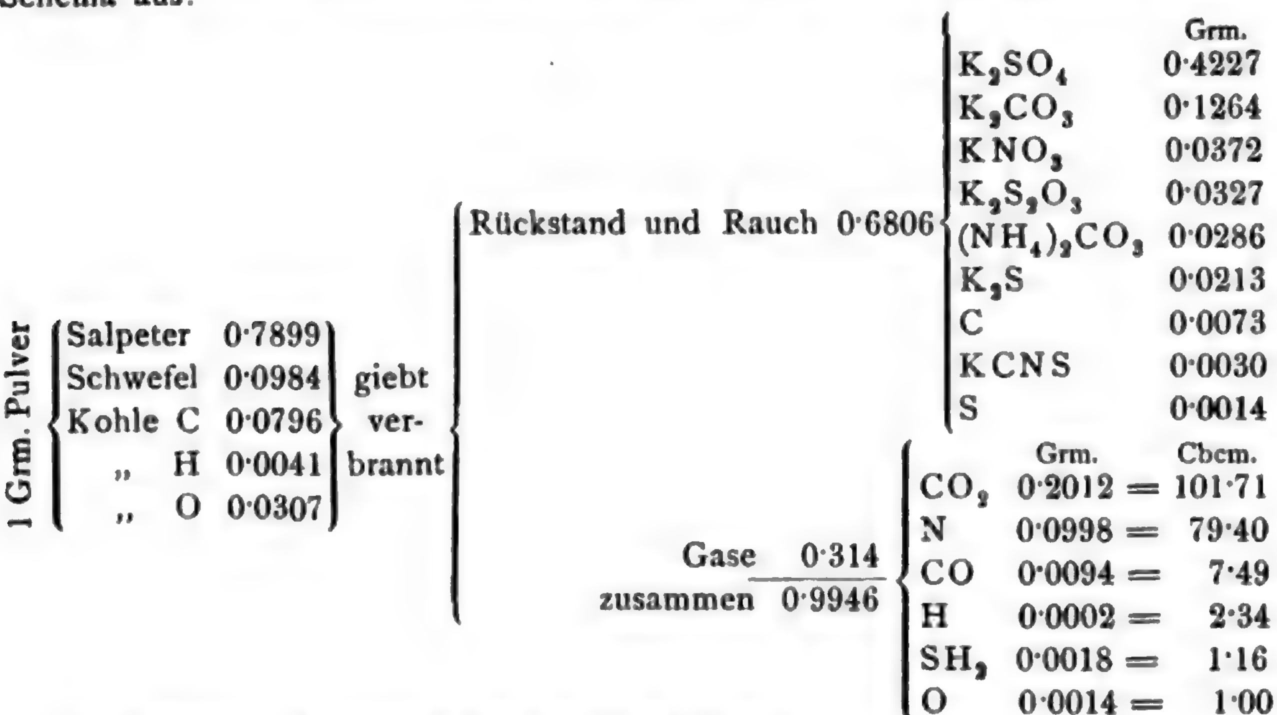
Verbrennungsprocess und Verbrennungprodukte.

Mit der Untersuchung der bei der Explosion des Pulvers auftretenden Gase sowohl, wie auch des sich bildenden festen Rückstandes haben sich experimentell zuerst GAY-LUSSAC und CHEVREUL (14) befasst, doch führten ihre Versuche zu

widersprechenden Ergebnissen. Klareren Einblick in die bei der Verbrennung des Pulvers sich abspielenden Vorgänge gewährte die Untersuchung von Bunsen und Schischkoff (15), sowie diejenige von Link. Die erstgenannten Autoren untersuchten ein Jagdpulver, Link ein württembergisches Gewehrpulver von nachstehender Zusammensetzung:

		Bunsen u. Schischkoff Jagdpulver	Link Gewehrpulver
Salpeter		78·99	74·70
Schwefel		9·84	12·45
Kohle	C	7·69	9·05
	H	0·41	0·41
	O	3·07	2·78
	Asche	Spur	—
Wasser		—	0·60
		100·00	99·99

Die Umsetzung, welche dieses Jagdpulver beim Abbrennen unter gewöhnlichem Luftdruck erleidet, drücken Bunsen und Schischkoff durch folgendes Schema aus:



Zu analogen Resultaten gelangte auch Link.

Die Resultate dieser Versuche haben jedoch einen unmittelbaren Werth für die Praxis nicht, weil die Verbrennung des Pulvers in einer Kugelglasröhre unter gewöhnlichem Drucke vorgenommen wurde, während beim Abfeuern von Gewehren und Geschützen die Verbrennung stets unter hohem Druck erfolgt.

Diesem Umstand haben Karolyi (16), Vignotti (17), Craig (18) und Fedorow (19) bei ihren Versuchen Rechnung getragen, und insbesondere die Versuche des Letzteren führen zu anderen Resultaten und werden auch anders gedeutet als nach Bunsen und Schischkoff. Fedorow bereitet sich den Pulverrückstand durch Abfeuern einer in eine 4 Fuss lange Glasröhre eingefügten Pistole und durch Abfeuern einer kupfernen 9 pfünder Kanone.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung dieses Pulverrückstandes mitgetheilt, berechnet auf 100 Thle. Trockensubstanz.

	Blindgeladen mit 0·75 Grm.		1·5 Grm.		Kanonenschuss mit 3 Pfd. (russisch) Ladung.	
K_2SO_4	48·25	47·61	40·83	43·28	15·00	15·15
K_2CO_3	23·44	24·13	30·96	31·90	37·00	36·20
$K_2S_2O_3$ . . .	16·53	17·03	19·32	17·74	8·28	7·44
K_2S	0·97	0·54	2·49	1·67	38·18	39·55
KNO_3	5·81	5·66	2·79	1·73	—	—
KCNS	0·54	0·54	0·56	0·56	0·33	0·33
S	0·38	4·49	3·05	0·22	0·09	0·09
C	4·08			2·90	—	1·02
Sand, CuO . .	—	—	—	—	0·82	0·22
$(NH_4)_2CO_3$.	Spuren	—	—		—	—

Diese Analysenresultate lassen erkennen, dass bei Vergrösserung der Ladung eine vollständigere Zersetzung des Pulvers eintritt. Je höher der Druck bei der Explosion, desto weniger unzersetztes Pulver ($KNO_3 + S + C$), befindet sich im Pulverrückstand und umsomehr K_2S und K_2CO_3 enthält derselbe. Dagegen verringert sich der Gehalt an K_2SO_4 und $K_2S_2O_3$. In gleichem Sinne wie Erhöhung des Druckes wirkt auch eine verlangsamte Verbrennung, wie sie z. B. durch Zusatz von Fetten bewirkt werden kann.

Fedorow erklärt sich den Vorgang bei der Explosion des Pulvers durch die Annahme, dass sich zuerst der Schwefel entzündet, wodurch sich Kaliumsulfat bildet. Der überschüssige Sauerstoff verbrennt einen Theil der Kohle zu Kohlensäure, welche mit dem Stickstoff gasförmig entweicht. Die überschüssige Kohle reducirt das Sulfat zu $K_2S_2O_3$, K_2CO_3, CO_2 (oder CO), also im Sinne folgender Gleichungen:

$$1.\ 2KNO_3 + S + C = K_2SO_4 + N + CO_2,$$
$$2.\ 2K_2SO_4 + 2C = K_2S_2O_3 + K_2CO_3 + CO_2.$$

Ist das Pulver nicht entsprechend dem Verhältniss $2KNO_3 + S + 3C$ zusammengesetzt, wie das z. B. bei dem von Bunsen und Schischkoff benutzten Jagdpulver der Fall war, so bildet sich im ersten Stadium der Verbrennung neben K_2SO_4 auch K_2CO_3.

Beim Verbrennen im offenen Rohre gehen nur die beiden angegebenen Reactionen (Gleichung 1 u. 2) vor sich, vollzieht sich die Verbrennung dagegen unter Druck, so wirkt die Kohle noch weiter reducirend:

$$3.\ 2K_2S_2O_3 + 3C = 3CO_2 + 2K_2S + 2S.$$

Der freie Schwefel wirkt dann noch auf das (nach Gleichung 2) gebildete Kaliumcarbonat ein und zwar wesentlich nach der Gleichung:

$$4.\ 4K_2CO_3 + 4S = K_2SO_4 + 3K_2S + 4CO_2.$$

Fedorow stützt seine Anschauung durch folgende Ueberlegung: Aus der Zusammensetzung des von ihm benutzten Pulvers ergiebt sich, dass 100 Thle. desselben (nach Gleichung 1) 67·9 Thle. Rückstand liefern müssen, welcher besteht aus 54·4 K_2SO_4 + 8, 1 K_2CO_3 + 5·4 C oder in Procenten: 80 K_2SO_4 + 12 K_2CO_3 + 8C. Es wurden aber (nach Columne 5 der vorstehenden Tabelle) nur 15 % K_2SO_4 gefunden, es waren also 65 % des Sulfates zersetzt. Gemäss Gleichung 2 entsteht aber auf 2 Mol. K_2SO_4 1 Mol. K_2CO_3. Die 65 Thle. K_2SO_4 entsprechen also 25·8 Thln. K_2CO_3; die Gesammtmenge Kaliumcarbonat beträgt deshalb 25·8 + 12 = 37·8, während der direkte Versuch 37·0 ergab. In gleicher Weise lassen sich auch die übrigen in der Tabelle aufgeführten Analysenresultate interpretiren.

Wärmeentwicklung bei der Pulverexplosion.

Genaue Messungen über die Verbrennungstemperatur des Pulvers liegen noch nicht vor. BUNSEN berechnet die Verbrennungstemperatur des von ihm untersuchten Jagdpulvers aus dem Quotienten $\frac{w}{s}$, worin w die bei Verbrennung einer bestimmten Menge Pulver auftretende Wärmemenge und s die specifische Wärme der Verbrennungsprodukte des Pulvers bedeutet. Aus seinen Versuchen ergab sich als wirkliche Verbrennungswärme des Pulvers 619·5° und für s der Werth 0·207. Demnach ist die Verbrennungstemperatur jenes Pulvers beim Abbrennen in freier Luft 2993°. Verbrennt das Pulver im geschlossenen Raume, so nimmt s den Werth 0·185 an und demgemäss steigt die Verbrennungstemperatur auf 3340°.

BERTHELOT (20) hat ebenfalls versucht, die bei der Verbrennung des Pulvers auftretende Wärmemenge zu berechnen. Er legt drei Pulversorten von bekannter Zusammensetzung seinen Berechnungen zu Grunde, ein Kriegs-, ein Jagd- und ein Sprengpulver. Das Kriegspulver besteht nach BERTHELOT aus 78·8 Salpeter, 12·85 Schwefel und 8·55 Kohle, und der Vorgang bei seiner Verbrennung soll sich durch folgende chemische Gleichung versinnbildlichen lassen:

$$8KNO_3 + 6{\cdot}5S + 15C = 4K_2SO_4 + 2{\cdot}75K_2CO_3 + 1{\cdot}25K_2S + 8N_2 + 11{\cdot}5CO_2 + 0{\cdot}75CO.$$

Danach liefert 1 Kgrm. dieses Pulvers bei der Verbrennung 622500 Cal. und 225 Liter Gase. Nimmt man an, dass sofort nach der Verbrennung alle Verbrennungsprodukte gasförmig sind, so erhöht sich das Gesammtgasvolumen auf 314 Liter.

Das Jagdpulver hat die Zusammensetzung 81·9 Kalisalpeter, 10·9 Schwefel und 7·9 Kohle. Die Zersetzung wird ausgedrückt durch:

$$8KNO_3 + 6S + 13C = 5K_2SO_4 + 2K_2CO_3 + K_2S + 8N + 11CO_2.$$

Es berechnen sich für dieses Pulver bei seiner Verbrennung 644000 Cal. und 216 Liter bezw. bei angenommener Vergasung sämmtlicher Verbrennungsprodukte 306 Liter Gas.

Ein Sprengpulver von der Zusammensetzung 65 Salpeter, 20 Schwefel, 15 Kohle setzte sich in die Produkte:

$$KNO_3 + 2S + 4C = 2CO_2 + 2CO + K_2S + N_2,$$

um und liefert 380000 Cal., sowie 355 bezw. 426 Liter Gas

Verbrennt ein Spreng-Pulver, welches besteht aus 64·5 Salpeter, 10·5 Schwefel und 24·0 Kohlenstoff, also ein Pulver mit überschüssigem Kohlenstoff, so findet folgende Umsetzung statt:

$$KNO_3 + S + 6C = 6CO + K_2S + N_2;$$

es werden 429400 Cal. entwickelt und 510 resp. 583 Liter Gas gebildet.

BERTHELOT kommt zu dem Schlusse, dass Kriegs- und Jagdpulver in Hinsicht auf Leistung mechanischer Arbeit den anderen Pulversorten weit voranstehen, insonderheit dann, wenn das Pulver in einem Raum verbrennt, den es vollständig erfüllt, wie bei Sprengladungen und Sprenggeschossen. Wesentlich complicirter gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn die Uebertragung der lebendigen Kraft nach und nach und während der Entbindung stattfindet, wie z. B. bei Abgabe eines scharfen Schusses, weil hierbei Dissociationserscheinungen mit zur Geltung kommen. Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass BERTHELOT's Zersetzungsgleichungen und die daran geknüpften Berechnungen durchaus nicht einwurfsfrei sind; J. THOMSEN (21) bezeichnet dieselben als geradezu falsch.

Als Maass für die beim Abbrennen verschiedener zu vergleichenden Pulversorten geleistete Arbeit kann das Produkt aus den entwickelten Gas- und Wärmemengen benutzt werden. Nach J. FRANZL (22) liefert 1 Kgrm. Schwarzpulver in einem Würfel von 100 Millim. Kantenlänge beim Abbrennen in $\frac{1}{100}$ Sekunde eine Arbeit von über 200000 Meter-Kgrm.

DEBUS'sche Arbeiten.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Erkenntniss der sich bei der Explosion des Pulvers abspielenden Vorgänge ist durch die Arbeiten von DEBUS (23) gemacht worden. Die Ergebnisse seiner Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen: Von NOBLE und ABEL (24) wurden 4 Pulversorten aus der Fabrik von WALTHAM ABBEY und zwar ein sogen. Kieselpulver *(Pebble Powdre)*, ein grobkörniges Pulver für gezogene Kanonen, ein feinkörniges Kriegspulver und ein feinkörniges Büchsenpulver analysirt und deren Verbrennungsprodukte untersucht. Die Verbrennung erfolgte in starkwandigen Stahlcylindern, welche 1 bezw. 0·5 Kgrm. Pulver fassen konnten. In den luftdicht verschlossenen Cylindern wurde die Explosion durch den elektrischen Funken bewirkt. Die mittlere Zusammensetzung dieser Pulver lässt sich durch die Formel $16KNO_3 + 21{\cdot}18C + 6{\cdot}63S$ ausdrücken und die Verbrennung im NOBLE-ABEL'schen Apparate erfolgt nach der Gleichung:

$$16KNO_3 + 21C + 5S = 5K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2K_2S_2 + 13CO_2 + 3CO + 8N_2.$$

Der Rest des Schwefels (1·63 At.) verbindet sich theilweise mit dem Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparates. Die gebräuchlichen Militär- und Jagdpulver enthalten auf 16 Mol. Salpeter 13—22 At. Kohlenstoff und 6—8·4 At. Schwefel. Die Verbrennungsprodukte eines aus Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetzten Pulvers sind also kohlensaures und schwefelsaures Kali, zweifach Schwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff. Die relativen Mengen dieser Verbrennungsprodukte sind nur von der Zusammensetzung des Pulvers, aber nicht von dem während der Verbrennung herrschenden Drucke abhängig. Auch die Art der Verbrennungsprodukte hängt, wie schon KAROLYI (25) ausgesprochen, und wie es die Versuche von NOBLE und ABEL bestätigten, nicht vom Drucke, sondern nur von der Zusammensetzung des Pulvers ab. Waren doch Druckunterschiede von 1·3—27 Tonnen (1 Tonne = 1016 Kgrm.) auf den Quadratzoll (1 Zoll engl. = 25·9 Millim.) ohne bemerkbaren Einfluss auf die Qualität der Verbrennungsprodukte geblieben. Auch die gewöhnlichen Jagd- und Militärpulver liefern in der Hauptsache die nämlichen Verbrennungsprodukte, nur bleibt zu berücksichtigen, dass die bei ihrer Herstellung verwendete Kohle ausser Kohlenstoff auch noch Sauerstoff und Wasserstoff enthält. Es bildet sich deshalb bei der Verbrennung des Pulvers auch Wasserdampf. Enthält nun ein Pulver einen Ueberschuss an Kohlenstoff, also mehr als durch den Sauerstoff der Kohle zu Kohlensäure oxydirt werden kann, so zerlegt derselbe die in der Kohle enthaltene Feuchtigkeit, sowie das bei der Verbrennung aus Wasserstoff und Sauerstoff gebildete Wasser, und die Verbrennungsgase enthalten relativ grosse Mengen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Nach DEBUS setzt sich die Pulververbrennung aus zwei verschiedenen, hintereinander verlaufenden Processen zusammen: einem Oxydationsprocess, während dessen schwefelsaures und kohlensaures Kali, Kohlensäure, Stickstoff und vielleicht auch Kohlenoxyd gebildet wird, und einem Reductionsprocess bei welchem unveränderter Kohlenstoff reducirend auf das beim Oxydationsvorgang

gebildete Kaliumsulfat und freier Schwefel zersetzend auf das Kaliumcarbonat einwirkt. Während dieses zweiten Verbrennungsstadiums bildet sich also das Kaliumbisulfid. Der zuerst verlaufende Oxydationsprocess tritt im Augenblick nach der Entzündung ein und ist als eigentliche Explosion des Pulvers aufzufassen. Die Pulverbrennung erreicht mit ihm ihr Ende, wenn, wie z. B. beim Platzen einer Bombe, in Folge der Zerstreuung der Verbrennungsprodukte diese nicht mehr auf einander wirken können. Dieses erste Stadium der Pulververbrennung verläuft auch bei Schiesspulvern von relativ sehr verschiedener Zusammensetzung nach der Gleichung

$$10KNO_3 + 8C + 3S = 2K_2CO_3 + 3K_2SO_4 + 6CO_2 + 5N_2$$

oder unter der Annahme, dass sich zugleich auch Kohlenoxyd bildet:

$$16KNO_3 + 13C + 5S = 3K_2CO_3 + 5K_2SO_4 + 9CO_2 + CO + 8N_2.$$

In beiden Gleichungen stehen Pulverbestandtheile und Verbrennungsprodukte nahe in demselben Verhältniss.

Anders gestaltet sich die Sachlage, wenn, wie in einem Geschütz- oder Gewehrlauf, die nach obigen Gleichungen gebildeten Verbrennungsprodukte in der Glühhitze in Berührung mit überschüssigem Kohlenstoff und Schwefel bleiben: es findet ein Reductionsprocess statt. Die Gase dehnen sich aus und bewegen das Geschoss; sie verrichten also Arbeit und vermindern dadurch ihre Spannkraft Durch die sich bei der Einwirkung des Schwefels auf das Kaliumcarbonat und der Kohle auf das Sulfat entwickelnde Kohlensäure wird jedoch dieser Verlust an Spannkraft, wenigstens zum grossen Theil, infolge Vergrösserung des Gasvolumens wieder ausgeglichen und dadurch zu rascher Abfall des Druckes während der Bewegung der Kugel im Laufe verhindert. Dieser Reductionsprocess vermittelt also die Umsetzung der Wärme der festen Verbrennungsprodukte in Energie der Gasmoleküle. Der Kohlenstoff könnte, wenn in nicht zu grossem Ueberschusse vorhanden, und wenn das Rohr nicht zu kurz wäre, durch den Sauerstoff des Kaliumsulfates vollständig verbrannt werden. In der Praxis wird indessen der Reductionsprocess selten zu völligem Abschluss gelangen, weil die Kugel den Lauf verlassen hat, ehe diese verhältnissmässig langsam sich vollziehenden Umsetzungen ihr Ende erreicht haben. Der Reductionsvorgang im zweiten Akte der Pulververbrennung lässt sich folgendermassen formuliren:

$$4K_2SO_4 + 7C = 2K_2CO_3 + 2K_2S_2 + 5CO_2, \text{ und}$$
$$4K_2CO_3 + 7S = K_2SO_4 + 3K_2S_2 + 4CO_2.$$

Ausserdem muss die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass in Folge von Dissociation freier Sauerstoff auftritt und oxydirend auf das Kaliumbisulfid wirkt. Diesem sich ebenfalls während des zweiten Stadiums der Verbrennung vollziehenden Vorgange kann durch die Gleichung

$$K_2CO_3 + K_2S_2 + O_7 = 2K_2SO_4 + CO_2$$

Ausdruck gegeben werden. Die Entstehung des Kohlenoxyds kann, abgesehen von der durch überschüssigen Kohlenstoff erfolgten Zerlegung von Wasserdampf, mit Hilfe einer sekundären Reaction — Reduction von Kohlensäure durch Kohlenstoff oder Schwefelkalium — erklärt und jenes Gas demnach als Nebenprodukt betrachtet werden.

Die Bildung der Hauptprodukte bei der Pulverexplosion findet ihre Erläuterung durch die drei einfachen Reactionen:

$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$$
$$2KNO_3 + C + S = K_2SO_4 + CO_2 + N_2$$
$$2KNO_3 + 3C + 2S = K_2S_2 + 3CO_2 + N_2.$$

Bezeichnet man nach dem Vorschlage von Debus in diesen Gleichungen $4KNO_3 + 5C$ mit P, $2KNO_3 + C + S$ mit Q und den Ausdruck $2KNO_3 + 3C + 2S$ mit R, so lassen sich alle Sorten Schiesspulver von rationeller Zusammensetzung als Mischungen der Sätze P, Q und R in verschiedenen Mengenverhältnissen betrachten und die Eigenschaften der Pulver von den Eigenschaften dieser 3 Sätze ableiten. Die Verbrennung des Schiesspulvers setzt sich also zusammen aus der Verbrennung der drei in ihm angenommenen Sätze.

Nimmt man ein Pulver an, welches aus 16 Mol. Salpeter, y-Atomen Kohlenstoff und z-Atomen Schwefel besteht, so kann das bei der Verbrennung entwickelte Gasvolumen nach der Gleichung

$$V = \frac{160 + 20y + 16z}{14} 11190$$

berechnet werden.

Unter Zugrundelegung des Grammgewichtes giebt dann V an, wie viel Cbcm. Gas eine Pulvermenge obiger Zusammensetzung bei der Verbrennung entwickelt.

Die Wärmemenge, welche erzeugt wird, ergiebt sich aus der Gleichung

$$W = 1827154 - 16925\,y - 8788\,z,$$

worin W die Zahl der Calorien angiebt, welche von einem Pulver vorstehender Zusammensetzung entwickelt werden.

Gesetzt z. B., man habe ein Pulver, welches besteht aus

$$16KNO_3 + 20{\cdot}7C + 6{\cdot}8S = 2082 \text{ Grm.},$$

so ist $V = \frac{160 + 20 \cdot 20{\cdot}7 + 16 \cdot 6{\cdot}8}{14} \cdot 11190 = 545736$ Cbcm.

Dieses Gasvolumen wird von 2082 Grm. Pulver entwickelt, also von 1 Grm. $\frac{545736}{2082} = 262$ Cbcm.

Für die Wärmemenge ergiebt sich

$$W = 1287154 - 16925 \cdot 20{\cdot}7 - 8788 \cdot 6{\cdot}8 = 1417048 \text{ Cal.},$$

folglich, da diese Wärmemenge wiederum von 2082 Grm. Pulver gebildet wird, für

$$1 \text{ Grm.} = \frac{1417048}{2082} = 680{\cdot}6 \text{ Cal.}$$

Allgemein lässt sich hieraus schliessen, dass in jedem Pulver mit dem Kohlenstoff und Schwefel die Gasmenge zu- und die Wärmemenge abnimmt.

Für die Sätze P, Q und R ergeben sich nun folgende Gas- und Wärmemengen unter Zugrundelegung je von 1 Grm. dieser Sätze:

	Gas in Cbcm.	Wärmemenge in Cal.	Produkt von Gas- und Wärmemengen
P	241	802	193442
Q	181·9	823·9	149867
R	296·4	529·94	157092

Das Produkt von Gas- und Wärmemenge ist der Leistungsfähigkeit des Pulvers proportional. Q entspricht die kleinste Gas- und grösste Wärmemenge, R die grösste Gas- und kleinste Wärmemenge. Die Leistungsfähigkeit von 1 Grm jeder der Sätze steht im Verhältniss der Zahlen

$$\begin{array}{c} Q : R : P = Q : R : P \\ 149867 : 157092 : 193442 = 100 : 104{\cdot}8 : 129, \end{array}$$

woraus folgt, dass eine Pulversorte bei Vergleichung gleicher Gewichte eine um so grössere Energie besitzen wird, je mehr sie von dem Satze P enthält.

Eine interessante Uebersicht in Bezug auf Zusammensetzung (ausgedrückt durch die Sätze P, Q und R), sowie bezüglich ihrer Energie giebt die folgende Tabelle:

Bezeichnung des Pulvers	Zusammensetzung P	Q	R	Relative Energie von 1 Grm.
Preussisches Kriegspulver	2		3	179358
Russisches Kriegspulver	2	1	3	177030
Oesterreichisches Kriegspulver	2	4	4	171600
Französisches Kriegspulver	2	5	4	171340
Schweizer Satz	2	2	3	175100
Deutsches und französisches Jagdpulver	2	5	2	171300
Französisches Sprengpulver	0	0	1	157092

Der Satz Q verbrennt schneller als wie Satz P oder R; demgemäss leistet er seine Arbeit in kürzerer Zeit, wirkt aber mehr stossartig und greift desshalb das Metall der Geschütze auf mechanischem Wege mehr an, als die beiden anderen Sätze. Der verhältnissmässighohe Schwefelgehalt von R hat zur Folge, dass dieser Satz das Metall der Geschütze chemisch mehr angreift. Der Satz R erscheint pecuniär dann sehr vortheilhaft, wenn der Preis des Schwefels weniger als $\frac{1}{5}$ von dem des Salpeters beträgt. Er ist zum Sprengen zu empfehlen, wo sein hoher Schwefelgehalt nicht schädlich wirkt. Nach Debus steht diese theoretische Folgerung in Uebereinstimmung mit einer mehrere hundert Jahre alten Erfahrung. In Frankreich werden zwei Sprengpulversorten fabricirt, die eine, welche einen Ueberschuss an Kohle und Schwefel hat, ist zur Ausfuhr bestimmt, die andere hat die Zusammensetzung von Satz R und wird im Lande verbraucht.

Es ist im Vorstehenden erwähnt worden, dass die Energie eines Pulvers um so grösser ist, je mehr dasselbe von dem Satze P enthält. Dies legt die Frage nahe, warum man überhaupt Mischungen der Sätze P, Q und R als Schiesspulver verwendet und nicht den Satz P allein. Nach Debus liegt der Grund hierfür darin, dass der Satz P keinen Schwefel enthält. Der Schwefel vermittelt aber die Entzündung des Schiesspulvers und beschleunigt dessen Verbrennung, der brennende Schwefel erhitzt das Gemisch von Salpeter und Kohle auf die Reactionstemperatur. Eine Mischung von Kohle und Salpeter ist weniger leicht entzündlich als eine solche, die neben diesen beiden Substanzen noch Schwefel enthält. Die Rolle, welche der Schwefel bei der Entzündung des Pulvers spielt, erklärt auch, warum Pulver, im luftleeren Raum erhitzt, nicht explodirt. Der Schwefel schmilzt und verdampft im Vacuum, die von aussen zugeführte Wärme wird zum grössten Theil hierzu verbraucht. Der Schwefel kann sich im luftleeren Raum nicht entzünden und desshalb erreichen Salpeter und Kohle die Reactionstemperatur nicht. Indem die Schwefelflamme sich zwischen den Pulverkörnern verbreitet und an allen Stellen der Pulvermasse fast gleichzeitig die Verbrennung einleitet, wird die Explosion bewirkt. Unter hohem Druck wird die Verbrennung des Schiesspulvers beschleunigt; je grösser der Druck, desto dichter und heisser und damit auch um so wirksamer wird die Schwefelflamme.

Auch die Dauer der Verbrennung einer Mischung von Kohle und Salpeter wird durch Zusatz von Schwefel verringert. Der Versuch lehrt, dass, wenn man dem Pulver durch Schwefelkohlenstoff den Schwefel entzieht, dieses entschwefelte Pulver sehr viel langsamer verbrennt, als das schwefelhaltige von im übrigen gleicher Zusammensetzung.

Es bleibt aber zu berücksichtigen, dass mit zunehmendem Schwefelgehalt

die Energie des Pulvers abnimmt; man wird sich desshalb bestreben, die Schwefelmenge so klein wie möglich zu bemessen. In den besten Pulversorten schwankt der Schwefelgehalt zwischen 5 und 9 Atomen auf 16 Mol. Salpeter.

Zu den schwefelarmen Pulvern gehört auch das sogen. HEIDEMANN'sche Cacaopulver (26), welches aus etwa 79 Thln. Salpeter, 18 Thln. Kohle und nur 3 Thln. Schwefel besteht. Dieses Präparat ist also wesentlich schwefelärmer als die gewöhnlichen Pulversorten. Bei der Herstellung dieses Pulvers war vermuthlich der Gedanke maassgebend, die Entzündlichkeit zu verringern und das Pulver dadurch für schwere Geschütze verwendbar zu machen. Dieses Ziel hat man erreicht, denn man muss vor das Cacaopulver in den Geschützen eine Schicht gewöhnliches Schiesspulver legen, um es zur Entzündung zu bringen. Einmal entzündet, soll es gleichmässiger, vollständiger und mit grösserer Energieentwicklung verbrennen als die gewöhnlichen Pulversorten. Das sogen. Cacaopulver enthält an Stelle von Kohle Stroh (also Cellulose). Das Stroh wird erhitzt, bis es chokoladebraune Farbe angenommen hat und besteht in diesem Zustande aus rund 50§ Kohlenstoff und 50§ Sauer- und Wasserstoff, im Verhältniss wie sie im Wasser vorhanden sind. Es hat mehr Aehnlichkeit mit Lignit als mit Holzkohle. Das Cacaopulver ist von hellbrauner Farbe und erhielt daher seinen Namen. Das Cacaopulver verbrennt wie das gewöhnliche Schiesspulver, insofern der Wasserstoff und Sauerstoff der Cellulose bei der Verbrennung als Wasser abgeschieden werden und die Kohle mit dem Salpeter und Schwefel in gewöhnlicher Weise sich umsetzt. Doch sind Kohle, Schwefel und Salpeter in solchem Verhältniss vorhanden, dass sich kein Schwefelkalium bilden kann. 1 Grm. dieses Pulvers, für das sich die Formel $16KNO_3 + 17{\cdot}6C + 1{\cdot}6S$ berechnet, liefert bei der Verbrennung 228·8 Cbcm. Gas und 806 Cal., demgemäss ist seine relative Energie 184412, also grösser wie diejenigen der gewöhnlichen Schwarzpulver. Es sei übrigens betont, dass dieses Pulver, um seine volle Energie zu entwickeln, 2—3§ Feuchtigkeit enthalten muss. Sieht man von dem Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt ab, so lässt sich die Zusammensetzung des Cacaopulvers durch das Schema 2 P + Q ausdrücken. Diese Zusammensetzung erklärt nach dem Gesagten ohne Weiteres die grosse Energie dieses Pulvers.

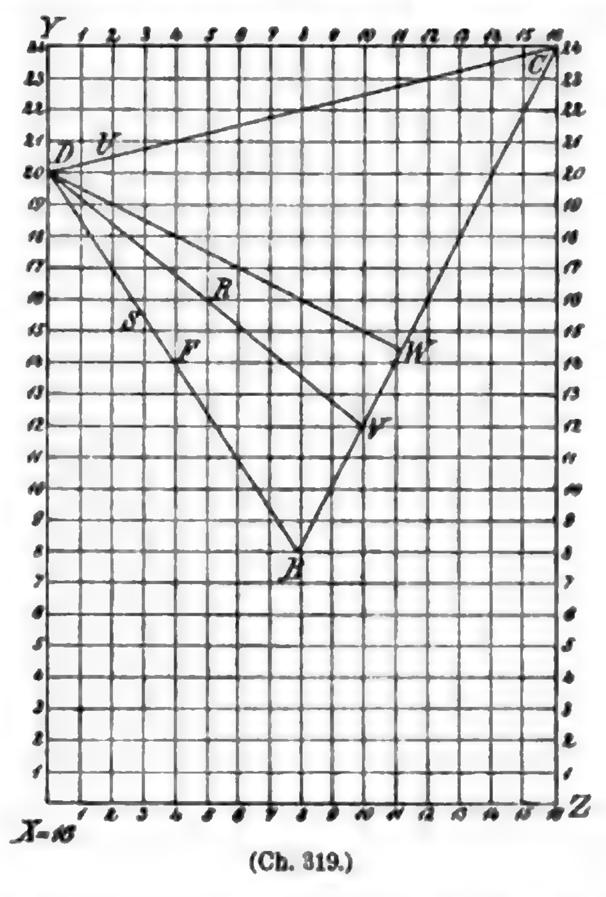
Nach DEBUS lassen sich die quantitativen Beziehungen zwischen den Bestandtheilen und den bei vollständiger Verbrennung des Pulvers sich bildenden Produkten durch eine Gleichung ausdrücken. Werden mit x, y und z positive Zahlen und mit a die Anzahl der Moleküle Kohlenoxyd, welche bei der Verbrennung einer aus x Molekülen Salpeter, y Atomen Kohlenstoff und z Atomen Schwefel bestehenden Pulvers sich bilden, bezeichnet, so besteht folgende Relation:

$$xKNO_3 + yC + zS = \begin{cases} \frac{1}{28}(4x + 8y - 16z - 4a)K_2CO_3 \\ + \frac{1}{28}(20x - 16y + 4z + 8a)K_2SO_4 \\ + \frac{1}{28}(-10x + 8y + 12z - 4a)K_2S_2 \\ + \frac{1}{28}(-4x + 20y + 16z - 24a)CO_2 \\ + {}^{1}xN_2 \\ + aCO \end{cases}$$

Nimmt man den Gehalt an Salpeter mit 16 Mol. als constant an und lässt nur Kohlenstoff und Schwefel variabel, sieht man ferner von dem Kohlenoxyd als Nebenprodukt bei der Verbrennung ab und setzt also $a = 0$, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$16KNO_3 + yC + zS = \begin{cases} \frac{1}{28}(64 + 8y - 16z)K_2CO_3 \\ + \frac{1}{28}(320 - 16y + 4z)K_2SO_4 \\ + \frac{1}{28}(-160 + 8y + 12z)K_2S_2 \\ + \frac{1}{28}(-64 + 20y + 16z)CO_2 \\ + 8N_2 \end{cases}$$

Drückt man nun die Grössen x, y und z statt durch Zahlen durch Linien aus, so ergiebt sich die nachstehend gezeichnete Dreiecksfläche als geometrische Construction dieser Gleichung (Fig. 319).



(Ch. 319.)

Die Werthe der Coordinaten der Punkte dieser Fläche, in die zuletzt angegebene Gleichung für y und z eingeführt, befriedigen dieselbe. Die Zusammensetzung aller Pulversorten lässt sich durch die Coordinaten der Punkte dieser Dreiecksfläche *BCD* darstellen. Eckpunkt *B* entspricht dem Satze Q, Eckpunkt *C* dem Satze R und Eckpunkt *D* dem Satze P. Also entspricht Eckpunkt *B* dem Pulver, welches die grösste Wärme- und kleinste Gasmenge, Eckpunkt *C* demjenigen, welches die grösste Gas- und kleinste Wärmemenge, und Eckpunkt *D* dem Pulver, welches die grösste Energie bei der Verbrennung entwickelt. Die Punkte der Seiten des Dreiecks *BC*, *CD* und *DB* entsprechen den Mischungen der Sätze Q und R, R und P, sowie P und Q.

Die Punkte der Fläche des Dreiecks entsprechen Mischungen der Sätze P, Q und R. Je näher ein Punkt dem Eckpunkt *D* liegt, um so mehr enthält das betreffende Pulver von Satz *P* und um so grösser ist seine Leistungsfähigkeit. Man kann also aus der Lage eines Punktes auf der Dreiecksfläche die Zusammensetzung und Eigenschaften des ihm entsprechenden Pulvers erkennen.

Auf eine von Nickel (27) mitgetheilte Anwendung der Debus'schen graphischen Darstellung für Pulver, welche keinen reinen Kohlenstoff enthalten, sondern z. B. eine Kohle mit nur 80% C., sowie auf die graphochemische Berechnung des Schiesspulvers des gleichen Autors (27a), sei hierdurch hingewiesen. Abgesehen von der richtigen und zweckentsprechenden Dosirung der drei Pulverbestandtheile sind Reinheit und sorgfältige Verarbeitung der letzteren die wesentlichsten Bedingungen zur Erzielung eines guten Pulvers.

Fabrikation des Schiesspulvers. Rohmaterialien.

Zur Herstellung des Schiesspulvers wird ausschliesslich Kalisalpeter angewendet. Der Natronsalpeter ist in Folge seiner Unreinheit und seiner Fähigkeit, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen, zur Pulverfabrikation ungeeignet. Der Kalisalpeter (Conversionssalpeter) wird den Pulverfabriken heutzutage so rein geliefert, dass wohl die früher allgemein von den Pulverfabriken vorgenommene Läuterung des Salpeters meistens in Wegfall kommen dürfte.

In der englischen Pulverfabrik zu Waltham-Abbey wurde der Salpeter durch wiederholtes Auflösen, Krystallisirenlassen und Auswaschen soweit gereinigt, dass er nicht die geringste

Reaction auf Chlor mehr gab, dann in gelinder Hitze geschmolzen und in Brode gegossen, welche vor dem Salpetermehl wohl den Vorzug haben, dass sie völlig trocken sind und bleiben (28). Nach dem Läuterungsverfahren der königlichen Pulverfabrik Spandau wird aus Rohsalpeter durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Auswaschen Salpetermehl hergestellt, welches, schliesslich unter Benutzung warmer Luft, getrocknet wird. Zur besseren Abscheidung der Unreinigkeiten aus der Rohlauge wird diese mit einer geringen Menge Leimlösung geklärt (29).

In Folge des hohen Reinheitsgrades, welchen der heutzutage den Pulverfabriken von den chemischen Fabriken gelieferte Salpeter besitzt, sind naturgemäss auch die in den Pulverfabriken früher üblich gewesenen Methoden zur Prüfung des Salpeters auf Reinheit überflüssig geworden. Eine wässrige Lösung solchen Salpeters zeigt, mit Silbernitratlösung versetzt, zumeist nur geringe Trübung, und die geringen Mengen von Kalk und Magnesia lassen sich unmittelbar durch Ammoniumoxalat bezw. Ammoniumphosphat nicht nachweisen, weil die concentrirte Salpeterlösung die Ausfällung verhindert. Wird vom Chemiker die Bestimmung dieser Spuren von fremden Beimischungen dennoch verlangt, so empfiehlt es sich, das Verfahren von FRESENIUS (30) zur Bestimmung des Wassergehaltes, des in Wasser unlöslichen Rückstandes, des Chlors, Kalkes, der Magnesia und des Natrons anzuwenden.

Als Beweis der ausserordentlichen Reinheit eines solchen zur Schiesspulverfabrikation bestimmten Salpeters diene eine von FRESENIUS (l. c.) ausgeführte Analyse:

Salpetersaures Kali	99·8124
Salpetersaures Natron	0·0207
Salpetersaure Magnesia	0·0093
Salpetersaurer Kalk	0·0006
Chlornatrium	0·0134
Unlöslicher Rückstand	0·0210
Feuchtigkeit	0·1226
	100·0000

Für Zwecke der Pulverfabrikation wird fast ausschliesslich sicilianischer Stangenschwefel verwendet, welchen man durch Umschmelzen und Filtration durch Siebe läutert und dann pulverisirt. Schwefelblumen sind ihres Gehaltes an Schwefelsäure und schwefliger Säure wegen, deren Beseitigung mehr Kosten verursacht als Läutern und Pulverisiren des Stangenschwefels, für die Pulverfabrikation ungeeignet. Auch beim Stangenschwefel muss darauf geachtet werden, dass er keine Säuren enthält, beim Verbrennen keine Asche hinterlässt und frei von Arsen ist.

Die beste Kohle für die Schiesspulverfabrikation ist diejenige, welche am leichtesten sich entzündet, am raschesten verbrennt und die geringste Menge Asche hinterlässt. Ausser der Art des Pflanzenstoffes, welcher verkohlt wird, kommt aber auch die Art der Verkohlung in Betracht. Ein einfaches, wenn auch nicht gerade genaues Verfahren hat PROUST angegeben, um Kohle auf ihre Tauglichkeit zur Schiesspulverfabrikation zu prüfen. Man füllt kleine kupferne Röhren von 6 Centim. Länge und 6 Millim. Weite mit einer innigen Mischung von 4 Grm. Salpeter und etwa 0·8 Grm. Kohle verschiedener Pflanzen, giebt etwas Mehlpulver auf und zündet das Gemisch an, man beobachtet die Dauer der Verbrennung und wägt den Rückstand. Als beste gilt diejenige Kohle, welche mit Salpeter gemischt am raschesten verbrennt und wobei der geringste Rückstand verbleibt. Einen Vergleich ermöglicht die folgende Tabelle:

Gemenge aus 4 Grm. Salpeter und 0·775 Grm. Kohle von	Dauer der Verbrennung in Sekunden	Gewicht des Rückstandes in Grm.	Gemenge aus 4 Grm. Salpeter und 0·775 Grm. Kohle von	Dauer der Verbrennung in Sekunden	Gewicht des Rückstandes in Grm.
Hanfstängeln	10	0·775	Pimentstängeln	25	2·325
Asphodilstängeln	10	0·775	Maisstroh	25	2·45
Weinreben	12	1·275	Kastanienholz	26	2·325
Erbsenstängeln	13	1·355	Nussbaumholz	29	2·13
Fichtenholz	17	1·936	Maiskörnern	45	2·774
Faulbaumholz	20	1·55	Steinkohlen	50	2·90
Spindelbaumholz	21	1·746	Zucker	70	3·10
Haselholz	23	1·936			

Je reicher das Holz an Cellulose ist, eine um so brauchbarere Kohle wird man erhalten, und desshalb wählt man für Zwecke der Praxis auch weiche und leichte Hölzer.

In Deutschland benutzt man zur Herstellung von Pulverkohle hauptsächlich Faulbaum-, Weiden- und Erlenholz, in Oesterreich Hundsbeer-, Hasel- und Erlenholz, in der Schweiz nur die letztgenannte Holzart. In Frankreich verwendet man neben Faulbaum- noch Pappel-, Linden- und Spindelbaumholz, in Spanien Oleander, Taxus, Weiden, Hanfstängel und Reben, in Italien nur Hanfstängel, in England neben Faulbaum- und Weidenholz noch Kornelkirschen und Erlen. Wie ersichtlich, sind die einzelnen Holzsorten hauptsächlich der Production der verschiedenen Länder an diesen Hölzern angepasst, es sind alles Weichhölzer, aber die Ausbeute an Kohle aus ihnen ist ganz verschieden.

Da die Dicke des zur Verkohlung bestimmten Holzes Einfluss auf die Entzündlichkeit der Kohle hat, so verwendet man am liebsten Zweige von 2·6 Centim. Dicke, etwas stärkere Zweige werden gespalten. Auch soll das Holz nur im Frühling geschlagen werden, wenn die Bäume in vollem Safte stehen, und dieser arm an Salzen ist.

Die Temperatur, bei welcher das Holz verkohlt wird, beeinflusst die Ausbeute an Kohle in dem Sinne, dass mit steigender Temperatur die Kohleausbeute abnimmt, und zwar erniedrigt sich dieselbe zwischen 250 und 1500° von 36 auf 15 $\frac{0}{0}$. Umgekehrt nimmt mit steigender Verkohlungstemperatur der Kohlenstoffgehalt der sich ergebenden Kohle zu. Die bei niedrigster Temperatur (270°) hergestellte Kohle ist braunroth, etwas zerreiblich und führt den Namen Rothkohle. Bei 340° wird die Kohle schwarz, und die bei dieser oder höherer Temperatur erhaltene Kohle heisst Schwarzkohle. Kohle, die bei Temperaturen von 1000—1500° hergestellt ist, widersteht dem Reiben, ist sehr hart und tiefschwarz. Während des Verkohlungsprocesses verringert sich das specifische Gewicht des Holzes anfänglich, bis dasselbe mit der Bildung der Rothkohle sein Minimum erreicht, von da ab nimmt mit steigender Temperatur auch die Dichtigkeit der Kohle zu und erreicht bei 1500° etwa das Maximum mit 1·869.

Auch die Entzündlichkeit der Kohle sowie ihre Fähigkeit, den Salpeter zu zersetzen, hängt ab von der Temperatur, bei welcher die Verkohlung durchgeführt wurde. Die leichtest entzündliche Kohle ist diejenige des Weidenschwammes, welche sich schon bei 300° von selbst entzündet. Mit der Zunahme der bei der Verkohlung innegehaltenen Temperatur vermindert sich die Entzündlichkeit der Kohle. Das Gleiche gilt für die Zersetzbarkeit des Salpeters durch Kohle, welche mit der Steigerung der Temperatur während des Verkohlungsprocesses abnimmt. Mischt man Holzkohle mit Schwefel, so erfolgt die Entzündung des Gemisches bei viel niedrigerer Temperatur als diejenige der Kohle allein, aber auch hierbei kommt in Betracht, bei wie hoher Temperatur die Kohle gewonnen wurde.

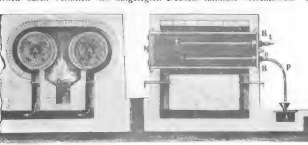
Die Herstellung zur Pulverfabrikation dienender Kohle kann, wie die Holzkohlengewinnung überhaupt, in Meilern, Gruben, Oefen, Kesseln oder Cylindern bewirkt werden. Hier möge lediglich die Verkohlung in Cylindern kurz besprochen werden, weil nur diese heutzutage für die Schwarzpulverfabrikation von Wichtigkeit ist.

Die Verkohlung des Holzes in Cylindern wird entweder dadurch bewirkt, dass man die Cylinder durch direktes Feuer von unten erhitzt, oder indem man Wasserdampf oder Gase auf die zur Verkohlung nöthige Temperatur bringt und in die Cylinder einleitet.

Als Beispiel für die Cylinderverkohlung mit direkter Feuerung dienen die in Fig. 320 abgebildeten Einrichtungen von Le Bouchet.

Im Verkohlungsraume befinden sich 12 Feuerungen. Die über den Feuerungen liegenden Eisenblechcylinder *A A* sind 2 Meter lang und 0·67 Meter weit, sie liegen horizontal über der Feuerung, sind nur an ihren Enden unterstützt, und je 2 Cylinder werden gemeinschaftlich durch eine Feuerung geheizt. Die Flamme schlägt zwischen beiden Cylindern empor, umspült sie nach rechts bezw. links, und die Verbrennungsprodukte entweichen nach unten in einen Canal, welcher zum Schornstein führt. Auf der Seite nach der Feuerung sind die Cylinder mit Thon beschlagen, um sie vor dem Durchbrennen zu schützen und zu bewirken, dass sie sich gleichmässiger erhitzen; sie sind an beiden Enden mit Deckeln geschlossen. Durch die hinteren, fest eingeschraubten Deckel *B* sind 4 Röhren von 0·1 Meter Weite geführt. Das Rohr *o*, an welches das Kupferrohr *p* angesetzt ist, dient zur Ueberführung der flüchtigen Produkte nach *C*. Die übrigen Rohre dienen

zum Probeziehen, was in der Art bewirkt wird, dass man Holzstäbe in diese Rohre einschiebt und an ihnen den Fortgang der Verkohlung beobachtet. Die vordere Oeffnung des Cylinders wird durch einen Vorsetzer verschlossen, welcher aus 2 Scheiben besteht, deren Zwischenraum entsprechend abgedichtet wird. Das Chargiren der Cylinder geschieht in der Weise, dass man das Holz in einzelnen Stäben oder in mit Strohseilen zusammengebundenen Bündeln einschiebt, das Seil ablöst und die sich ergebenden Lücken nachfüllt. Die Erhitzung der Cylinder wird langsam von vorn nach hinten bewirkt, und der Verkohlungsprocess beansprucht im Ganzen etwa 12 Stunden. Ist die Heizung beendet, so werden die Thüren zur Feuerung und zum Aschfall, sowie den Umfassungsgebäuden geöffnet, damit der Apparat abkühlen kann. Am folgenden Tage werden die vorderen Deckel der Cylinder abgenommen und die Kohlen in neben den Oefen stehende eiserne Behälter (Dämpfer) zum Zwecke völliger Abkühlung gebracht. Letztere werden durch Verkitten des aufgelegten Deckels luftdicht verschlossen. Die Ueberführung der Kohlen in die Dämpfer muss rasch bewerkstelligt werden, damit die noch nicht völlig abgekühlte Kohle keine Gelegenheit hat, sich zu entzünden oder Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Auch ist dafür Sorge zu tragen, dass die sich während der Verkohlung bildenden dampfförmigen Destillationsprodukte möglichst rasch entweichen können, weil dieselben Veranlassung geben zur Bildung schwer verbrennlichen Glanzrusses, welcher die Kohle überzieht und ihre Entzündbarkeit herabsetzt. Man führt desshalb diese Destillationsprodukte auch wohl direkt aus den Cylindern in die Feuerung. Der Betrieb dieser fest eingemauerten Cylinder ist meist ein discontinuirlicher; um ihn continuirlich zu gestalten, ladet man wohl auch Blechcylinder ausserhalb des Ofens mit Holz, schiebt einen solchen in die Retorte, zieht ihn nach Beendigung des Processes mit der Kohle wieder heraus und ersetzt ihn sofort durch einen neuen Cylinder. Oder aber man bedient sich der Oefen mit beweglichen Cylindern, welche gestatten, ausserhalb des Ofens mit Holz geladene Cylinder, mit Verschlussdeckel am vorderen Ende, auf Schienen in den Ofen zu schieben.



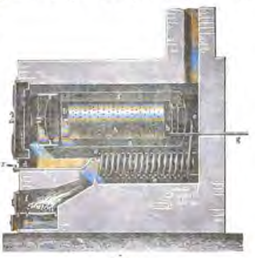
(Ch. 320.)

Es ist einleuchtend, dass bei der beschriebenen Art der Verkohlung in Folge der Verschiedenheit der Temperatur, welcher das in der Mitte der Cylinder und das an den Wandungen derselben befindliche Holz ausgesetzt ist, keine Kohle von einheitlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit erhalten wird. Thatsächlich bildet sich neben Schwarzkohle auch immer Rothkohle, welch letztere bis fast zu einem Drittel der Gesammtausbeute steigen kann. Um jedoch stets eine Kohle von thunlichst gleichmässiger Beschaffenheit zu erhalten, — ein für die Pulverfabrikation sehr wichtiger Gesichtspunkt — muss darauf geachtet werden, dass das Arbeitsverfahren bei der Herstellung der Kohle stets gleichmässig innegehalten werde. Da es sich gezeigt hat, dass Pulver, zu dessen Bereitung eine Kohle verwendet wurde, deren Gewicht mehr als 30 % vom Gewichte des angewendeten, völlig ausgetrockneten Holzes betrug, die Haltbarkeit der Geschütze beeinträchtigte, während für das Pulver der Handfeuerwaffen noch mit Vortheil eine Kohle mit 40 % des ursprünglichen Holzgewichtes benutzt werden konnte, so ist für die preussische Pulverfabrikation 29 % als normale Verkohlungsstufe festgesetzt worden, mit zulässigen Abweichungen von 1 % mehr und weniger. Ausserdem werden im weiteren Verlaufe der Fabrikation die verschiedenen Kohlen so vermengt, dass eine Mischkohle von normaler Verkohlungsstufe erreicht wird.

Geleitet von dem Bestreben, ein möglichst gleichmässiges Produkt bei der Cylinderverkohlung zu erhalten, hat schon 1847 VIOLETTE vorgeschlagen, die Verkohlung durch überhitzten Wasserdampf zu bewirken. Der VIOLETTE'sche Apparat ist in Fig. 321 abgebildet.

Digitized by Google

cc ist ein Dampfüberhitzer, welcher seinen Dampf durch Hahn *x* aus dem Dampfkessel erhält. Das Dampfrohr des Ueberhitzers mündet bei *e* in den äusseren Cylinder *aa*, welcher lediglich als Gehäuse für den inneren Cylinder *bb* dient, in welch' letzterem die Verkohlung bewirkt wird. Der durch eiserne Klammern gestützte Cylinder *bb*, welcher im Cylinder *aa* in geeigneter Weise befestigt ist, ist an seinem vorderen Ende offen, während Cylinder *aa* durch einen Deckel nach vorne geschlossen werden kann. Nach rückwärts sind beide Cylinder geschlossen. Ist der Dampfüberhitzer auf die gewünschte Temperatur gebracht (die Verkohlungstemperatur soll nahe dem Siedepunkt des Quecksilbers liegen), so wird der mit 25—30 Kilogrm. Faulbaumholz geladene siebförmig durchlöcherte Cylinder *A* in Cylinder *bb* eingeschoben und Cylinder *aa*, sowie die Thür in der Ummauerung des Apparates geschlossen. Nun lässt man durch den Ueberhitzer Dampf einströmen; dieser füllt den Zwischenraum zwischen Cylinder *aa* und *bb*, tritt am vorderen Ende von *bb* in den Siebcylinder *A* und bewirkt die Verkohlung. Der mit den Destillationsprodukten des Holzes beladene Dampf entweicht durch das am hinteren Boden des Cylinders *bb* eingesetzte Kupferrohr *g*. Entweicht der Dampf ungefärbt und geruchlos, was nach etwa 2 Stunden vom Beginn der Destillation an gerechnet der Fall ist, so zeigt dies das Ende der Verkohlung an. Es wird darauf der Dampf abgestellt, die Thüren werden geöffnet und man bringt vor die Oeffnung des äusseren Cylinders horizontal einen Cylinder aus Eisenblech, welcher die Oeffnung von *aa* abschliesst. Dieser Eisenblechcylinder dient als Abkühlungsgefäss für die Kohle. Durch das Rohr *ς* wird eine eiserne Stange eingeführt und mit dieser das Kohlengehäuse in das Abkühlungsgefäss gedrückt. Sofort nach dem Entleeren wird der Apparat wieder mit Holz beschickt. Je nach der Temperatur, welche man dem Dampf giebt, hat man es in der Hand, Roth- oder Schwarzkohle zu erzeugen und zwar Kohle von völlig gleichmässiger Zusammensetzung, doch wird dem Verfahren der Vorwurf zu grosser Kostspieligkeit gemacht.

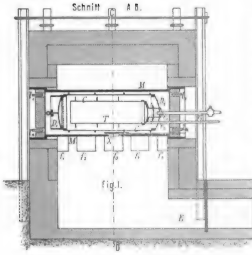


(Ch. 321.)

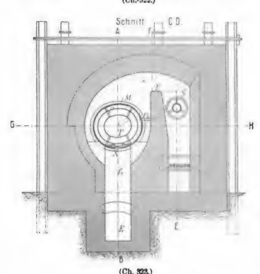
Ein wesentlicher Fortschritt in der Herstellung und namentlich auch im Kühlen der Pulverkohle scheint durch das Verfahren von W. GÜTTLER (31) gemacht zu sein. Die Schwierigkeiten, welche sich der Erzeugung einer Pulverkohle von bestimmtem Procentgehalt, sowie der in der neueren Pulverfabrikation vielfach angewendeten Verkohlung von Torf, Stroh, Hanf, Flachs, Holzstoff und dergl. entgegenstellen, sollen nach dem GÜTTLER'schen Verfahren beseitigt sein, und ebenso ist jede Selbstentzündung der Kohle ausgeschlossen. Nach GÜTTLER soll Kohlensäure (oder möglichst sauerstoffarme Verbrennungsprodukte, Kalkofengase u. s. w.) zur Verkohlung in heissem, wie auch zur Abkühlung in kaltem Zustande in die Retorten geleitet werden. Hierdurch ist rasche Verkohlung und Abkühlung möglich, die Kohle wird mit Kohlensäure gesättigt, kann demnach beim Zerkleinern Luft in grösseren Mengen nicht plötzlich absorbiren und ist dadurch vor Selbstentzündung geschützt. Durch die Einwirkung des stetig einströmenden heissen Gases wird die Verkohlung des Holzes auch im Innern gleichmässig vollzogen und in Folge der Möglichkeit, jeden Augenblick durch Einleiten kalter Kohlensäure, ohne Entzündung befürchten zu müssen, den Verkohlungsprocess unterbrechen zu können, erzielt man Kohle von genau begrenzter und gewünschter Beschaffenheit.

Digitized by Google

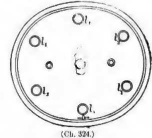
Die Fig. 322 bis 324 zeigen den GÜTTLER'schen Ofen mit der äusseren Muffel *M*, dem Verkohlungscylinder *C* und der Kohlentrommel *T*, in welcher sich noch eine perforirte Trommel zwecks bequemen Beschickens befindet. Der im Feuerraum liegende Ueberhitzer *S* erhält das Gas durch Rohr *r* und führt es durch r_1 in den Cylinder *C*, von wo es mit den Destillationsprodukten durch r_2 entweicht. Die Rohre sind lösbar mit dem Deckel D_2 verbunden und die andere Seite des Cylinders ist durch den Deckel D_1 verschlossen. Die Feuergase ziehen über den Erhitzer *S*, die Feuerbrücke *F* und die Muffel *M* durch die Füchse f_1, f_2, f_3 . . . nach dem Schornstein *E*. Nach Vollendung der durch Wärme- und Druckmesser regulirbaren Verkohlung wird das Feuer entfernt, die Löcher l_1, l_2, l_3 . . . (Fig. 324) in den Muffeldeckeln geöffnet, der Schieber *X* aufgezogen und so zwischen Muffel und Verkohlungscylinder kalte Luft eingesaugt, während gleichzeitig kalte Kohlensäure durch das Rohr r_3 in das Innere des Cylinders geleitet wird. Dieselben Behelfe können auch während des Verkohlungsprocesses mit Vortheil angewendet werden.



(Ch. 322.)



(Ch. 323.)


(Ch. 324.)

Der GÜTTLER'sche Ofen wird von O. GUTTMANN (32) günstig beurtheilt.

Kleinen, Mengen, Dichten.

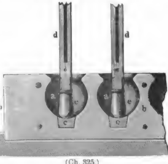
Bei der Schiesspulverfabrikation ist besonders darauf zu achten, dass die einzelnen Bestandtheile möglichst fein zerkleinert, aufs Innigste gemischt und ihnen die genügende Dichte ertheilt werde. Hiervon ist wesentlich die Wirksamkeit des Pulvers abhängig. Man kann diese 3 Operationen entweder zusammen oder getrennt vornehmen.

Das Kleinen, Mengen und Dichten des Pulversatzes in einer Operation kann mittelst Stampfwerken oder Walz- oder Kollermühlen geschehen. Stampfwerke wurden schon im 15. Jahr-

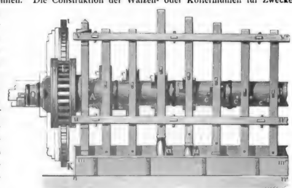
Digitized by Google

hundert zur Pulverfabrikation verwendet. Die Einrichtung eines Stampfwerkes ist aus Fig. **325** und **326** ersichtlich:

Neben einander sind eine Reihe von Stampflöchern (Mörser) *a a*, gewöhnlich **7—10**, angeordnet. Zumeist befinden sich zwei solche Reihen (Stampfsätze) im Stampfwerk. Die Stampflöcher sind von kugelförmiger Gestalt, der Rand trichterförmig erweitert und in einen schweren Klotz Eichen- oder Buchenholz ausgehöhlt. In den Boden eines jeden Stampfloches ist ein Stück hartes Holz *c* eingesetzt, sodass die Stösse des Stempels auf die Hirnseite desselben erfolgen. In jedem Stampfloch können ein oder mehrere Stempel (Stampfer, Schiesser) *d* auf und nieder bewegt werden. Diese Stempel sind von parallelepipedischer Form, aus Buchen- oder Ahornholz geschnitten und tragen an ihrem unteren Ende einen aus gewöhnlicher Bronce oder Phosphorbronce birnförmig geformten Schuh. Die bewegende Kraft wird auf eine Daumenwelle *AB* übertragen, welche in bekannter Weise die Stempel abwechselnd hebt und fallen lässt. In die Stampflöcher wird zuerst die Kohle in Stücken gebracht, mit etwas Wasser befeuchtet und nun giebt man soviel Schläge, dass sich die Kohle in einen zarten Brei verwandelt; hierauf wird Schwefel und Salpeter in Pulverform zugefügt, wieder angefeuchtet und das Stampfwerk abermals bis zur völligen Mischung der Masse in Bewegung gesetzt. In Folge der kugelförmigen Gestalt der Stampflöcher fällt die Masse nach dem Heben des Stempels immer wieder unter diesen zurück. Die Beschickung eines einzelnen Stampfloches beträgt **8—12** Kgrm. Wichtig für gutes Durchmischen ist die durch den Wasserzusatz bewirkte richtige Consistenz des Pulversatzes, er soll sich wie feuchte Erde anfühlen. Um die Wirkungen einer zufälligen Explosion möglichst abzuschwächen, sind die Stampfwerke in ganz leichten Gebäuden aufgestellt; auch sind häufig Einrichtungen getroffen, um die Stampfwerke unter Wasser setzen zu können. Die Construktion der Walzen- oder Kollermühlen für Zwecke der Pulverfabrikation ist im Princip dieselbe wie für viele andere industrielle Betriebe. Zwei vertikale Läufer aus Marmor, Gusseisen oder Bronce bewegen sich im Kreise auf einem marmornen oder eisernen Boden und zerquetschen die auf letzterem ausgebreitete Pulvermasse. Hölzerne Streicher, welche hinter den Läufern herschleifen, kratzen die Masse auf, durchmischen und führen dieselbe wieder unter die Läufer. Die auf dem Boden ausgebreiteten Ingredienzien werden zuerst trocken gekleint und dann mit 2 % Wasser befeuchtet, was wiederholt werden muss, sobald sich Staub bildet. Das Befeuchten geschieht von Hand oder mit einer hinter dem Läufer angebrachten Giessvorrichtung. Im Ganzen werden etwa 7 % Wasser zum Anfeuchten verwendet. Ist das Kleinen und Mischen genügend bewerkstelligt, was man an dem salbenartigen Zustand der Masse erkennt, so lässt man die Läufer langsamer gehen. Dadurch werden die einzelnen Theile der Masse längere Zeit gepresst und erhalten eine zweckmässige Dichte. Man darf, um genügende Dichte des Pulverkuchens zu erhalten, nicht zu grosse Mengen Masse auf einmal unter die Läufer bringen, nicht mehr als **20** bis **30** Kgrm.



(Ch. 325.)

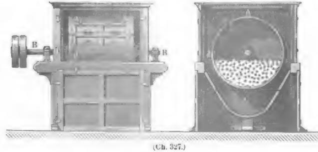


(Ch. 326.)

Digitized by Google

Um die beim Arbeiten in einer Operation auftretenden häufigen Explosionen zu vermindern, sowie besseres Zerkleinern der Kohle und des Schwefels zu ermöglichen, hat man das Kleinen, Mengen und Dichten in getrennten Operationen vorgenommen. Abgesehen von Stampf- und Walzmühlen wird hierbei das Kleinen auch in Pulverisirtrommeln bewirkt (Revolutionsverfahren 1791 von CARNY angegeben, von CHAPTAL verbessert), Fig. 327 lassen die Einrichtung einer solchen Pulverisir- oder Brechtrommel erkennen.

Auf der Achse *BB* ist eine Trommel montirt, welche entweder aus Eichenholz gebaut ist oder von starkem Sohlleder gebildet wird, welches über ein cylindrisches Holzgestell gespannt ist. Im ersteren Falle ist die innere Fläche der Trommel mit Sohlleder überzogen, auf welchem 12 nach innen scharfkantige Holzleisten *tt* angebracht sind, welche aber so flache Winkel an der Basis haben, dass sich kein Pulversatz daran festsetzen kann. Das Eintragen und Entleeren der Beschickung geschieht durch eine Oeffnung, welche während des Kleinens durch den mittels broncener Schraubenmutter oder Riegel zu befestigenden hölzernen Deckel *abcd* geschlossen werden kann. Beim Entleeren kommt an Stelle des Deckels ein Messingsieb, durch welches die gekleinte Substanz in den Behälter *C* fällt. Zum Kleinen der Substanz in der Trommel werden Zink- oder Broncekugeln verwendet.



(Ch. 327.)

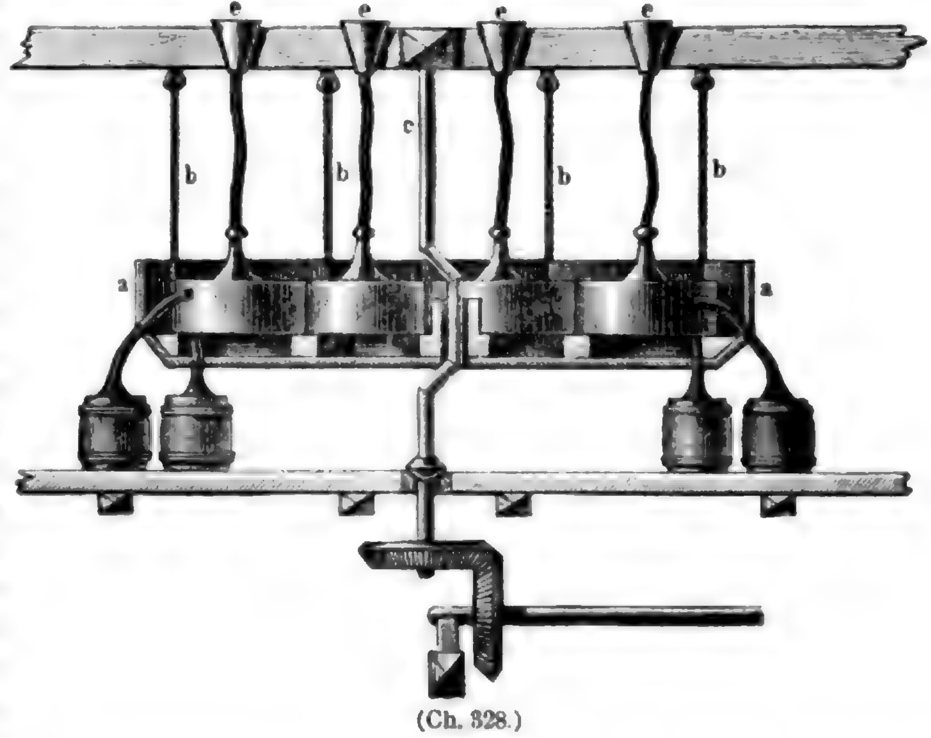
Wie bereits hervorgehoben, hängt die Qualität des Pulvers sehr wesentlich von der Art des Mengens seiner Bestandtheile ab und zwar kommt auch die Zeitdauer des Mengens, sowie die Anzahl der Umdrehungen des Mengapparates in Betracht. Mit der Dauer des Mengens nimmt die Dichtigkeit des Pulvers bis zu einem gewissen Punkte stetig ab (nach Spandauer Versuchen war die Dichtigkeit nach 1 Stunde 48 Minuten 1·63, nach 9 Stunden 36 Minuten 1·30), und das Gemenge lässt sich deshalb besser pressen, giebt ein sich schneller entzündendes und auch besser transportables Produkt. Ferner wirken wenige aber rasche Umdrehungen des Mengapparates vortheilhafter auf den Satz als langsame, und es kann die fehlende Geschwindigkeit nicht etwa durch die Zahl der Umdrehungen ersetzt werden. Das Mengen wird entweder in Trommeln oder Walzmühlen vorgenommen von ähnlicher Construction wie die oben beschriebenen. Auch das kubische Gewicht des Pulversatzes nimmt in Folge des Mengens ab: nach französischen Untersuchungen betrug dasselbe nach der 1. Stunde 0·394, nach der 12. Stunde aber nur noch 0·357.

Es folgt nun das Dichten oder Pressen des Pulversatzes, welche Operation indessen gesondert nur dort ausgeführt wird, wo das Kleinen und Mengen in Trommeln geschieht. Um den Pulversatz dichten zu können, muss derselbe zuerst angefeuchtet werden. Dies geschieht auf besonderen Tischen, über welchen sich besondere Messgefässe befinden, welche gestatten, die zum Anfeuchten zu verwendende Menge Wasser genau zu bestimmen. Der Pulversatz wird auf einem Tische gleichmässig ausgebreitet, nach und nach mit 10§ Wasser angefeuchtet, gut durchgearbeitet, damit sich das Wasser möglichst gleichmässig in der Masse vertheilt und nun sofort unter die Presse gebracht. Das Dichten wird entweder in Walzwerken oder unter Pressen vorgenommen. Die Walzwerke finden zumeist in deutschen und französischen Pulvermühlen Anwendung. Das Walzwerk besteht aus einer unteren hölzernen und einer oberen broncenen Walze, welch letztere sich im Ständerwerk auf und ab bewegen und durch ein Hebelwerk mit einem Gewicht von bis zu 25000 Kgrm. gegen die untere Walze drücken lässt. Das Walzwerk wird durch eine dritte broncene Walze, welche unter der hölzernen liegt, durch Friction angetrieben. Zwischen den beiden oberen Walzen geht ein über Leitrollen geführtes Band ohne Ende hindurch, auf welchem sich zur Aufnahme des angefeuchteten Satzes ein hölzerner Kasten

Digitized by Google

befindet. Dieser ist vorne mit einer Oeffnung mit Schieber versehen, aus welcher das in Bewegung befindliche Band eine durch eine vorstehende Bürste stets in der Dicke von 26 Millim. gehaltenen Schicht des Satzes zwischen die Walzen führt, wo sie während der langsamen Umdrehung zu einem 6·5 Millim. dicken Kuchen von dem Aussehen und fast der Härte des Thonschiefers zusammengepresst werden. Dieser Kuchen wird stückweise vom Bande ohne Ende in ein bereit stehendes Gefäss überführt. Während des Dichtens verliert der Pulversatz 1—1½ ⅟₀ Wasser.

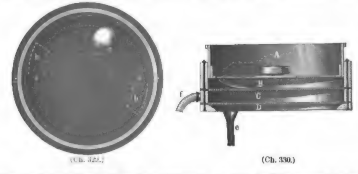
Das Dichten in hydraulischen oder Schraubenpressen, welches Verfahren übrigens kaum mehr in grösserem Maassstabe angewendet werden dürfte, wird so gehandhabt, dass man den Satz auf Kupferplatten von 1 × 0·5 Meter in 9 Millim. dicker Schicht ausbreitet, in einen hölzernen Rahmen bringt und mit einem Stück feuchter Leinwand bedeckt. In dieser Reihenfolge bringt man etwa 25 Lagen übereinander und presst jede Schicht auf etwa 2 Millim. zusammen. Durch die Operation des Körnens bezweckt man einmal, dem Pulver eine grössere Haltbarkeit zu geben, insofern dadurch dem Entmischen vorgebeugt wird; bei Staubpulver wäre zu befürchten, dass in Folge des unvermeidlichen Schüttelns beim Transport eine Separation der einzelnen Bestandtheile nach ihrem specifischen Gewicht eintreten würde. Ferner ist gekörntes Pulver weniger hygroskopisch als solches in Staubform und weiter wird durch das Körnen das Durchstäuben der Säcke und Fässer auf dem Transport verhütet, und dadurch die Gefährlichkeit vermindert. Endlich wird durch das Körnen die Verbrennlichkeit des Pulvers gesteigert, weil die Flamme des zuerst entzündeten Pulverquantums rasch durch die Zwischenräume der übrigen Pulvermasse sich verbreiten kann, während dies bei locker aufgehäuftem Pulverstaub erheblich langsamer und bei gepressten Pulverkuchen nur ganz langsam und schichtenweise erfolgt. Durch eckiges Korn wird die Verbrennlichkeit mehr erhöht als durch rundes, weil das erstere der Flamme mehr Angriffspunkte bietet. Die gebräuchlichen Körnmaschinen sind nach dem Princip der Schüttelsiebe construirt; als Beispiel diene die in den Fig. 328, 329 und 330 abgebildete Lefebvre'sche Körnmaschine.



(Ch. 328.)

Auf dem achteckigen Rahmen *a* sind 8 bis 12 Siebsysteme angebracht. Durch die Mitte dieses Rahmens läuft die vertikal stehende Kurbel *c*, welche in zwei quer laufenden Balken oben und unten gelagert ist und von unten in geeigneter Weise angetrieben wird. Das Zapfenlager ist von hartem Holze. Der Rahmen ist mit Seilen oder kupfernen Stangen *bb* an dem oberen Balken derartig aufgehängt, dass durch die Kurbel mittelst des Krummzapfens dem Rahmen und Siebsysteme eine kreisende, jedoch nicht drehende Bewegung ertheilt werden kann. Das Siebsystem (Fig. 329 und 330) ist aus 3 Sieben zusammengesetzt: dem Schrotsieb *A*, worin der zerschlagene Pulverkuchen in Körner gebrochen wird, dem Körnsiebe *B* und dem Staubsiebe *C*. Der Boden des Schrotsiebes ist aus gelochtem Kupfer- oder Messingblech, und in der Nähe seiner Peripherie mit 2 grossen Oeffnungen *a* versehen (Fig. 329), von welchem aus eine schräge, dem Sinne der Bewegung entgegengesetzt liegende kupferne Rinne *b* bis nahe zum Boden des Körnsiebes geführt ist. Die im Körnsiebe befindlichen grossen Pulverstücke werden bei der Bewegung des Rahmens gegen die Rinne geschleudert und in Folge der Centrifugalkraft auf

der Rinne herauf in das Schrotsieb zurückgeführt, welch' letzteres während der Arbeit mit einem Deckel geschlossen ist. Der Boden des Körnsiebes besteht aus einem Messingdrahtnetz, welches 220 Maschen auf den Quadratcentimeter enthält. Das Staubsieb hat die Feinheit eines Haarsiebes, hält also die Körner aus dem Körnsiebe zurück und lässt den Staub nach *D* durchfallen. Zum Kleinen des Pulverkuchens dient eine aus Weissbuchenholz angefertigte Scheibe *c*, welche auf der unteren Fläche strahlenförmig ausgearbeitet ist; nutzt sich diese Scheibe in Folge der Reibung ab, so wird sie mit Blei ausgefüllt, damit ihr Gewicht constant 3 Kgrm. beträgt. Um das Eintragen des zerschlagenen Pulverkuchens zu bewerkstelligen, sind in dem oberen Balken (Fig. 328) Kupfertrichter *e* eingesetzt, an welchen Tuchschläuche befestigt sind, welche die Verbindung mit auf den Siebdeckeln angebrachten kupfernen Tüllen vermitteln. Der Pulverkuchen wird vor dem Einbringen in die Körnmaschine mit hölzernen Hämmern zerschlagen und jedesmal 2·5 Kgrm. aufgefüllt. Wird die Maschine angetrieben, so läuft die Buchenholzscheibe *c*, sich um sich selbst drehend am Rande des Siebes herum, zerkleinert die gleichfalls dahin geschleuderten Pulverstücke und drückt sie durch die Sieblöcher. Die zu grossen Stücke gelangen durch die Kupferrinne wieder auf das Schrotsieb, wo sie nochmals gekörnt werden. Durch angebrachte Schläuche gelangen gekörntes Pulver und Staub in die dafür bestimmten Kasten. Das



(Ch. 329.) (Ch. 330.)

Auffüllen des Pulverkuchens wird so lange fortgesetzt bis sich die Siebe verstopft haben, was man an der staubigen Beschaffenheit des Pulvers erkennt. Die Maschine wird dann zum Stillstand gebracht, und die Siebe werden ausgewechselt. Die verstopften Siebe werden mit Bürsten gereinigt und grössere Pulverstücke mit kupfernen Meisseln losgeschlagen. Die Pulverkörner, welche jetzt noch etwa 8§ Feuchtigkeit enthalten, werden in Tonnen geschüttet und zum Trocknen gebracht. Der Staub, welcher die gleiche Zusammensetzung wie der Pulversatz hat, geht nach dem Anfeuchteapparat zurück, erhält dort 2§ Wasser und wird wieder gepresst.

Das von der Körnmaschine kommende Pulver ist noch zu feucht, um sofort polirt werden zu können, weshalb man dasselbe einer vorläufigen Lufttrocknung unterzieht. Man trocknet entweder im Freien, indem man das Pulver auf mit Tüchern bedeckten Tischen ausbreitet und mit hölzernen Krücken häufig umwendet, oder im geschlossenen Raume in sogen. Vortrockenhäusern. Diese sind lange, hölzerne Gebäude, welche auf beiden Seiten mit nach Aussen zu öffnenden Klappfenstern und am Dache mit Jalousien zwecks Regelung des Luftzuges versehen sind. Im Trockensaale sind auf Gestellen hölzerne Hürden mit einem Boden aus Gitterwerk angeordnet, über welch' letzteren wollene Decken ausgebreitet sind. Um das Entweichen des Wassers zu unterstützen, wird das Pulver von Zeit zu Zeit umgewendet, auch wohl die zu feuchte Decke durch eine trockene ersetzt. Auf diesen Hürden bleibt das Pulver so lange, bis es nur noch 3§ Feuchtigkeit enthält. Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nimmt man an verschiedenen Stellen des Trockenraumes Proben, mischt diese gut durch, wägt 100 Grm. Pulver hiervon ab und trocknet auf dem Wasserbade zur Gewichtsconstanz. Die Gewichtsdifferenz giebt den Wassergehalt in Procenten.

Während des Trocknens bildet sich Staub, welcher vor dem Poliren entfernt werden muss. Zu dem Zwecke unterwirft man das Pulver einem vorläufigen Ausstäuben, und da das aus der Körnmaschine kommende Pulver noch von völlig verschiedener Korngrösse ist, auch

Digitized by Google

gleichzeitig einem vorläufigen Sortiren. Beide Operationen werden auf ein und demselben Apparate vorgenommen. Derselbe besteht aus einer Reihe von Siebsätzen, deren jeder wieder 3 einzelne Siebe enthält. Auf dem oberen Siebe werden alle Körner, welche die Dimensionen des Geschützpulvers überschreiten, zurückgehalten; das Mittelsieb hält das Geschützpulver zurück, auf dem untersten Sieb (Haarsieb) bleibt das Gewehrpulver liegen, während der Staub durchfällt. Die zu dicken Körner sowie der Staub werden wieder zurück nach dem Anfeuchteapparat gebracht, mit 7 % Wasser befeuchtet und gepresst.

Durch das nun folgende Poliren (Abrunden, Schleifen, Glätten) des Pulvers sollen die Ecken und Kanten des Kornes entfernt und dem letzteren eine glatte Oberfläche gegeben werden. Nach dem früher Gesagten ist es einleuchtend, dass durch das Poliren die Endzündlichkeit und damit auch die Wirksamkeit des Pulvers herabgesetzt wird, aber dieser Nachtheil wird aufgewogen durch die geringere Neigung des polirten Pulvers zum Abfärben und zur Staubbildung; da beim Poliren des Pulvers die Poren der einzelnen Körner verstopft werden, so besitzt polirtes Pulver in geringerem Grade die Fähigkeit Wasser anzuziehen und ist dadurch haltbarer. Indessen darf das Poliren nicht zu weit getrieben werden, da sonst die Oberfläche des Kornes zu dicht und damit die Entzündlichkeit allzusehr herabgemindert wird. Die Zeitdauer des Polirens schwankt in verschiedenen Ländern zwischen 10 und 36 Stunden. Ein Zusatz von Graphit beim Poliren erhöht zwar den Glanz der Körner, reducirt aber die Entzündlichkeit. Das Poliren wird entweder in eichenen Polirtrommeln, in Rollfässern oder Säcken vorgenommen. Die Polirtrommeln unterscheiden sich von den Pulverisirtrommeln dadurch, dass sie keine Leisten im Innern enthalten, und dass die Achse nicht durch die Trommel geführt ist, sondern in 4 starken eisernen Armen endigt, welche mit der hinteren Seitenwand verbunden sind. Man steigert die Geschwindigkeit der Trommel allmählich, die Körner rollen durcheinander und schleifen sich gegenseitig ab. Je nach der äusseren Temperatur vermehrt oder vermindert man die Geschwindigkeit. Feinere Pulversorten verlangen grössere Geschwindigkeit als gröbere. In Folge der Reibung der Masse in der Trommel erhöht sich die Temperatur auf 50—60°, weshalb die Umdrehungsgeschwindigkeit zum Schlusse wieder verringert werden muss. Bei dieser Erwärmung, welche das Pulver erfährt, verdunstet Wasser, was zur Erzielung einer guten Politur unumgänglich nothwendig ist. Dieses Wasser condensirt sich zum Theil in der Trommel und bildet mit dem Pulverstaub eine Kruste, welche täglich ausgekratzt werden muss. Diese Kruste ist salpeterärmer als das übrige Pulver.

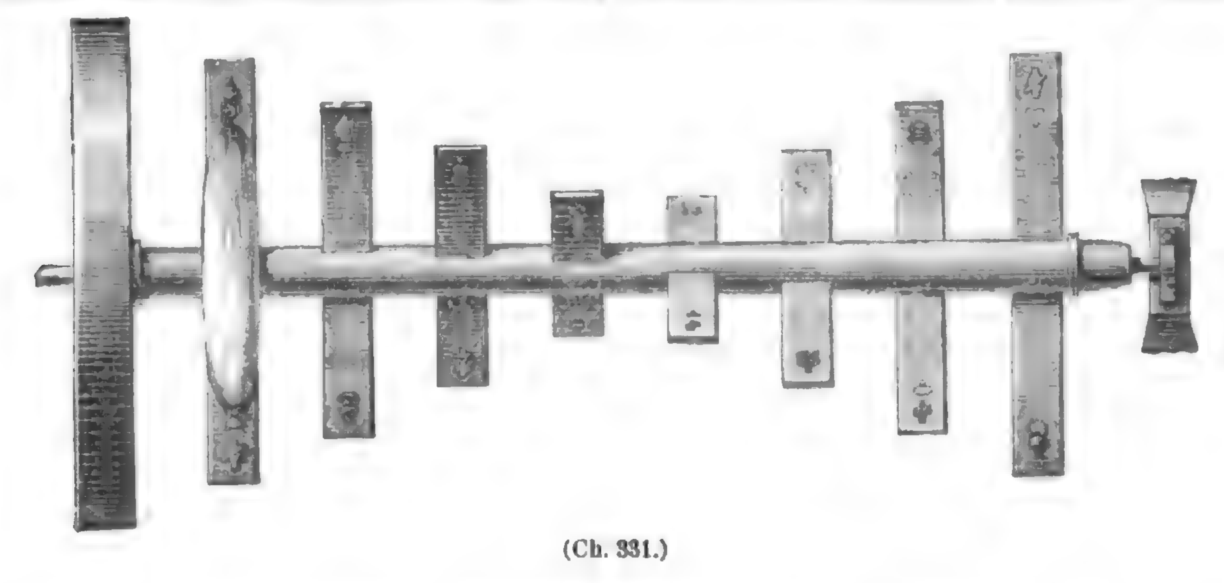
Die Rollfässer, hauptsächlich in Frankreich gebräuchlich, sind längliche Tonnen mit einer Achse in der Mitte. Zur Vermehrung der Reibung sind in der Richtung der Achse viereckige Stäbe angebracht.

Das Poliren in Säcken ist nur in der Schweiz üblich. Das Verfahren hat den Nachtheil, dass sich sehr viel Staub dabei bildet, weswegen das Pulver nochmals auf der Körnmaschine ausgesiebt werden muss.

An das Poliren schliesst sich das Trocknen an. Man unterscheidet natürliches und künstliches Trocknen. Ersteres wird an der Luft vorgenommen und kann diesbezüglich auf das beim Vortrocknen Gesagte verwiesen werden. Das sogen. künstliche Trocknen wird entweder durch warme Ofenluft, durch Wasserdampf oder durch kalte, aber vorher getrocknete Luft bewirkt. Das Trocknen mittelst warmer Ofenluft ist nicht empfehlenswerth, da sich die Temperatur zu wenig reguliren lässt. Vom Standpunkte der Sicherheit ist das Trocknen mit kalter, von Wasserdampf befreiter Luft zweifellos sehr zu empfehlen. Die Luft muss, ehe sie in das Trockenhaus gelangt, Schichten von gebranntem Kalk passiren und wird dann mittelst eines Ventilators in das Trockenhaus getrieben. Indessen wird die Methode nur dort praktisch durchführbar sein, wo Kalk leicht zu beschaffen und auch nach der Benutzung wieder zu verwerthen ist, sowie wenn die Zeit, welche das Trocknen erfordert, nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. Die am meisten verwendete Einrichtung besteht darin, dass man das Pulver über einem System von Heisswasserröhren trocknet. Im Trockensaale sind hölzerne Kasten aufgestellt, in welchem die kupfernen Röhren liegen, über denselben befinden sich mit Leinwandtüchern bedeckte Siebe, auf welche das Pulver geschüttet, in 1—2 Centim. dicker Schicht ausgebreitet und beständig umgewendet wird. Der Zufluss des heissen Wassers wird so regulirt, dass die Temperatur des Trockenraumes

60° nicht übersteigt. Da das Pulver, wenn es die Polirtrommel verlässt, meist nicht mehr als 1½ % Feuchtigkeit enthält, so ist diese Operation des Trocknens in etwa 1¼ Stunde beendigt. Während des Trocknens bildet sich wieder ungefähr ¼ des Gewichtes des Pulvers an Staub, welcher dem Pulver durch die Operation des Ausstäubens entzogen wird. Man bedient sich dazu der Ausstäubemaschinen, von deren Einrichtung die nachstehende Abbildung eine Vorstellung giebt (Fig. 331).

An der Welle sind 8 Flügel schraubenförmig angeordnet, sodass bei gleicher Belastung aller Flügel die Welle auch nach allen Seiten gleichmässig beansprucht wird. Jeder Flügel hat an Vorder- und Hinterseite kupferne Haken zur Befestigung der zur Aufnahme des Pulvers dienenden Staubsäcke. Letztere werden, nachdem man sie auf ihre Dichtheit untersucht hat, mit 5—7 Kgrm. Pulver beschickt, zugebunden und an den Flügeln befestigt. Man setzt nun die Maschine in Gang und giebt derselben eine Geschwindigkeit von 15 Umdrehungen in der Minute. Die Körner wälzen sich in dem Sack hin und her und bekommen durch die Reibung



(Ch. 331.)

an einander, sowie an den Fasern des Sackes einen schönen Glanz; der Staub wird durch die Poren des Sackes ausgeschleudert.

Da durch das Poliren, Trocknen und Ausstäuben die Grösse der Körner, welche sie nach dem vorläufigen Sortiren besassen, wieder geändert ist, so muss das Pulver einem nochmaligen Sortiren unterworfen werden. Es wird hierbei in ganz ähnlicher Weise verfahren wie beim vorläufigen Sortiren.

Zeigen sich nach dem Sortiren in der Beschaffenheit der Pulversorten von verschiedenen Arbeiten Verschiedenheiten, so werden die verschiedenen Pulver zusammengemengt. Zum Mengen dient ein flaches, cylindrisches Gefäss aus Holz, mit mehreren kreisrunden Löchern im Boden, in welchen Holztrichter sitzen. Letztere laufen in Blechtrichter aus, welche sich gegen ihr Ende zu verjüngen und in eine gemeinsame Röhre münden, an welcher ein Lederschlauch befestigt ist, der das Pulver in die Tonne gelangen lässt. Man füllt die verschiedenen Pulversorten in die einzelnen Trichter, von wo sie in die gemeinsame Röhre laufen, in welcher sie sich mit einander mischen. Das nun fertig gestellte Pulver wird in Mengen von 50—100 Kgrm. in Säcke verwogen, diese in hölzerne Tonnen gebracht, welche man mit hölzernen Hämmern zuschlägt und ist jetzt für den Versandt bereit.

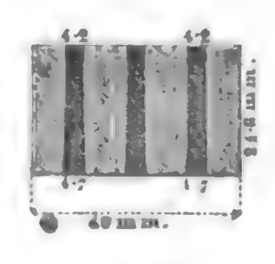
Gepresstes Pulver.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass die Entzündlichkeit und Explosion des Pulvers und somit seine Wirksamkeit sehr wesentlich abhängt von der Grösse der Zwischenräume zwischen den Pulverkörnern. Die Verbrennung findet am langsamsten statt bei Pulverstaub, sowie bei dichter Pulvermasse in groben Stücken und bei grobgekörntem Kanonen- oder Sprengpulver, sie erfolgt am raschesten, je feiner das Pulver gekörnt ist, also bei feinem Scheiben- und Jagdpulver. Man hat nun geglaubt, die Zwischenräume zwischen den einzelnen Pulverkörnern noch dadurch verkleinern zu sollen, dass man das Pulver bei der Siedehitze des Wassers, also einer Temperatur, welche dem Schmelzpunkt des Schwefels nahe liegt, presste; dabei werden

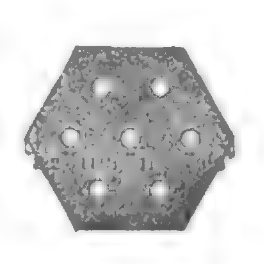
die Pulverkörner weich, ohne zu schmelzen, kleben an einander, und es gelingt, Pulvercylinder vom Kaliber des Gewehres und in der Grösse der gewöhnlichen Patrone herzustellen. Dieser Gedanke war zuerst 1852 von dem sardinischen Grafen PAOLO DI SAN ROBERTO (33) ausgesprochen worden, aber erst während des amerikanischen Bürgerkrieges wurden mit solchem gepresstem Pulver Versuche im Grossen gemacht. Indessen konnte dieses Pulver den Erwartungen, die man darauf setzte, nicht entsprechen, weil alle Zwischenräume fehlten, die Verbrennung also eine zu langsame war, und deshalb ein grosser Theil der Ladung unverbrannt zum Rohr hinausgeschleudert wurde. Nur in Frankreich ist gepresstes Pulver für die Patrone der Mitrailleuse in Verwendung gewesen. Diese Patrone enthielt 6 cylindrische Pulverkörner von je 2 Grm. Gewicht und stellte so ein Mittelglied dar zwischen der aus einem Pulvercylinder bestehenden comprimirten Patrone und der aus prismatischen Pulverkörnern bestehenden Ladung eines schweren Geschützes.

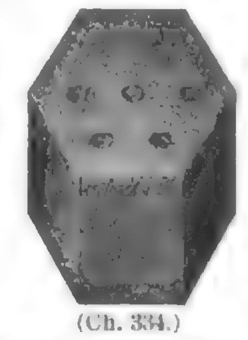
Das sogen. prismatische Pulver verdankt seine Entstehung ebenfalls dem amerikanischen Bürgerkriege und der während desselben zuerst zu Tage getretenen Nothwendigkeit, die Durchschlagskraft der Geschosse der Geschütze zu erhöhen, um diese wirksam gegen die Panzer der Kriegsschiffe verwenden zu können. Bei der nothwendig gewordenen Erhöhung der Ladung und Vergrösserung der Geschosse konnte das gewöhnliche Geschützpulver nicht mehr benutzt werden, weil dasselbe zu rasch abbrannte, deshalb eine zu plötzlich auftretende hohe Gasspannung bewirkte, wodurch wiederum die Geschützwandungen zu stark beansprucht wurden. Man musste danach trachten, ein langsam brennendes Pulver zu erhalten, welches das Geschoss allmählich in Bewegung setzte und dessen gleichmässigen Eintritt in die Züge bewirkte, unter gleichzeitiger Schonung des Geschossmantels sowie des Geschützlaufes. Das erste Pulver dieser Art war das im Jahre 1862 eingeführte sogen. Mammuthpulver, dessen Körner einen Durchmesser bis zu 26 Millim. hatten. Den Nachtheil dieses Pulvers, dem Geschoss eine geringere Anfangsgeschwindigkeit zu ertheilen, suchte man durch Vergrösserung der Pulververladung zu paralysiren. Aus diesem Mammuthpulver ging das auch heute noch bei den Geschützen schweren Kalibers verwendete prismatische Pulver hervor, dessen Korn aus einem durch Pressung erhaltenen sechseckigen Prisma mit 7 Durchbohrungen gebildet wird. Dieses Pulver hat den Vortheil, dass es im Augenblick der Entzündung eine relativ kleine Oberfläche darbietet, die sich aber während der Verbrennung stets vergrössert und dementsprechend eine progressive Steigerung des Gasdruckes bewirkt.

Die Satzverhältnisse bei diesem Pulver sind dieselben wie bei gewöhnlichem Kriegspulver. Es wird ein Pulverkuchen vom spec. Gew. 1·66 hergestellt, dieser zerschlagen, gekörnt und gesiebt und die Pulverkörner unter eine Presse gebracht. Letztere besteht aus einem beweglichen Mitteltheil, worin sich die sechseckige Form befindet, und einem Ober- und Untertheil, welche sich gegen das Mitteltheil bewegen lassen. Da das Pulverprisma 7 Durchlöcherungen bekommen soll, so sind im Untertheil 7 bewegliche Stahlnadeln angebracht, welchen im Obertheil 7 Canäle entsprechen. Durch den Druck, welchen Ober- und Untertheil auf die Pulverkörner ausüben, werden diese zusammengepresst, gleichzeitig durchlochen die Stahlnadeln das Pulverprisma und treten in die correspondirenden Canäle im Obertheil ein. Nach dem Pressen werden die Pulverprismen getrocknet. Die Fig. 332, 333 und 334 zeigen Form und Dimensionen eines solchen Prismas. Das Prisma hat vor der cylindrischen Form den Vortheil, dass die Aneinanderlagerung der Pulverkörner leichter zu bewerkstelligen ist und dass nicht so viele Zwischenräume entstehen.



(Ch. 332.)


(Ch. 333.)


(Ch. 334.)

In England werden noch andere langsam brennende Geschützpulversorten fabricirt, so Pulver, dessen Körner etwa die Grösse von Haselnüssen haben *(large grained rifle powder)*; dasselbe ist um die Verbrennung zu mässigen, mit Graphit polirt. Ferner das Kieselpulver *(pebble-*

powder), welches von der Aehnlichkeit der Körner mit Kieselsteinen seinen Namen hat und aus einem Pulversatz hergestellt wird, welcher auf eine Dichtigkeit von 1·6 zusammengepresst ist. Ausserdem wird für grosskalibrige Geschütze noch ein gepresstes Cylinderpulver hergestellt *(pellet powder)*. Dasselbe wird durch Pressen von Mehlpulver auf einer besonderen Maschine gewonnen.

Physikalische und chemische Untersuchung des Pulvers, Pulverproben.

Die physikalische Untersuchung des Pulvers erstreckt sich auf eine Prüfung mit der Loupe, wobei das Pulverkorn keine Kanten und Spitzen zeigen darf, auf eine Prüfung der Korngrösse und Ermittelung des Staubgehaltes in gewöhnlicher Weise mit Hilfe von Sortirsieben, auf eine Vergleichung der Farbe und Politur gegenüber Pulvernormalproben, endlich auf Ermittelung der Dichte. Man unterscheidet absolute, relative und sogen. cubische Dichte des Pulvers. Die absolute Dichte wird aus dem im Pyknometer gefundenen specifischen Gewicht des Pulvers ermittelt, nachdem die Zwischenräume zwischen den Pulverkörnern, sowie die Poren der letzteren mit einer gegen die Bestandtheile des Pulvers indifferenten Flüssigkeit gefüllt sind; als solche wird am besten absoluter Alkohol verwendet. Die relative Dichte wird ausgedrückt durch das specifische Gewicht der Pulverkörner sammt ihren Poren. Bei der Bestimmung soll die indifferente Flüssigkeit zwar die Zwischenräume zwischen den Körnern, nicht aber deren Poren ausfüllen. Die relative Dichte ist insofern von Wichtigkeit, als sie ein Maass für die Verdichtungsarbeit abgiebt; je näher sie der absoluten Dichte kommt, um so intensiver ist die Verdichtung. Eine genauere Bestimmung der relativen Dichte scheitert jedoch an der Unzulänglichkeit der Methoden, insbesondere bei gekörntem Pulver. Einfach ist die Bestimmung der relativen Dichte durchzuführen bei Pulverkuchen. Ein Stück des letzteren wird mit einer für Wasser undurchdringlichen Substanz, z. B. Collodium, geschmolzenes Paraffin u. s. w. in sehr dünner Schicht überzogen, darauf das absolute Gewicht (g) des Kuchenstückes, sowie der Gewichtsverlust (v) beim Abwägen in Wasser ermittelt. Die relative Dichte $D_r = \frac{g}{v}$. Zur Ermittelung der relativen Dichte bei gekörntem Pulver kann nach der Methode von HEEREN oder mittelst des BIANCHI'schen Dichtigkeitsmessers gearbeitet werden. Nach HEEREN wägt man ein bestimmtes Pulverquantum ab, bestimmt in einem 3 Centim. hohen und 2 Centim. weiten, mit abgeschliffenem Rande und Deckplatte versehenen, als Pyknometer dienenden Glascylinder die absolute Dichte unter Zuhilfenahme von absolutem Alkohol als Wägeflüssigkeit. Die Luft in den Poren entfernt man, indem man das Pulver im Cylinder mit Alkohol übergiesst, unter die Glocke der Luftpumpe bringt und so lange evacuirt, bis der Alkohol ins Sieden geräth. Man bringt das Pulver quantitativ auf Filtrirpapier, um den anhängenden Alkohol wegzunehmen, giebt das Pulver ohne Verlust wieder in das getrocknete Pyknometer zurück und wägt abermals. Die Gewichtszunahme giebt an, wieviel Alkohol das Pulver in seinen Poren aufgenommen hat. Die relative Dichte berechnet sich nach der Formel

$$D_r = \frac{G}{\frac{g + g'}{0{\cdot}794}} = \frac{G \cdot 0{\cdot}794}{g + g'},$$

worin G das Gewicht des trocknen Pulvers, g das Gewicht des durch die Pulvermenge verdrängten und g' das Gewicht des in die Poren aufgenommenen

Alkohols, die Zahl 0·794 das specifische Gewicht des absoluten Alkohols bedeutet.

Bianchi's Dichtigkeitsmesser besteht aus einem Stahlgefäss, an welchem, sich gegenüberstehend, 2 Stahlhähne angebracht sind. Am unteren Stahlhahn ist eine Saugspitze angebracht, welche in Quecksilber taucht, während am oberen Hahn sich eine Glasröhre von mindestens 760 Millim. Länge befindet, die mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung steht. Man evacuirt und füllt dadurch das Stahlgefäss mit Quecksilber; dann schliesst man die Stahlhähne, entfernt die Ansätze und wägt. Man entleert das Gefäss, bringt eine abgewogene Pulvermenge (P) hinein, füllt in gleicher Weise mit Quecksilber und wägt wieder. Die Differenz (D) zwischen der ersten und zweiten Wägung addirt zum Gewicht des Pulvers ergibt das Gewicht des vom Pulver verdrängten Quecksilbers (Q), also $Q = D + P$. Dividirt man diese Summe durch das specifische Gewicht des Quecksilbers 13·56, so erhält man das Volumen V des abgewogenen Pulvers und daraus die relative Dichte wieder durch die Formel $D_r = \frac{P}{V}$.

Auf andere Apparate zur Bestimmung der relativen Dichte, wie diejenigen von Holeček und Bode, von denen der von Bode angegebene zur Ermittelung der relativen Dichte speciell bei grobkörnigem Geschütz- und prismatischem Pulver dient, sei hier nur hingewiesen. Unter cubischer Dichte des Pulvers versteht man das specifische Gewicht mit Einschluss der Poren und Zwischenräume. Dasselbe kann in einfachster Weise durch Wägen eines gemessenen Pulverquantums nach der Formel $\frac{g}{v}$ bestimmt werden. Die cubische Dichte ist von Werth bei der Ermittelung der bei der Explosion auftretenden Gasspannung, da im ersten Momente alle Explosionsprodukte in dem vom Pulver eingenommenen Laderaum vorhanden sein werden.

Ein bestimmter Gang zur quantitativen chemischen Untersuchung des Pulvers und der ihm nahestehenden Substanzen ist zur Zeit nicht ausgearbeitet, vielmehr wird sich der Analytiker die zweckentsprechende Arbeitsweise von Fall zu Fall selbst aussuchen müssen, was um so leichter erscheint, als bei den meisten und namentlich bei amtlichen Untersuchungen die qualitative Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe bekannt sein dürfte. Im Allgemeinen erstreckt sich die chemische Prüfung auf Ermittelung der Feuchtigkeit, des Salpeter-, Schwefel-, Kohle- und Aschegehaltes des Pulvers. Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen einer gewogenen Probe bis zum constanten Gewicht bei einer Temperatur nicht über 60° oder wohl auch im Exsiccator über Schwefelsäure bestimmt; man vermeidet auf diese Weise Verflüchtigung von Schwefel. Den Salpetergehalt ermittelt man durch Auslaugen einer getrockneten und gewogenen Pulverprobe mit heissem Wasser, Eindampfen des wässrigen Filtrates in einer tarirten Platinschale, Trocknen des Rückstandes bei 280° und Wägen. Zur Bestimmung des Schwefels extrahirt man eine Probe entweder mit Schwefelkohlenstoff und wägt den gelösten Schwefel nach Verjagung des Extraktionsmittels, oder aber — und dieses Verfahren ist genauer — man behandelt die Pulverprobe mit einem Oxydationsmittel (Königswasser oder Kaliumpermanganat) so lange, bis auch sämmtliche Kohle oxydirt ist und berechnet den Schwefel aus der Menge der gebildeten Schwefelsäure. Auch durch Mischen des von Salpeter durch Auslaugen befreiten fein pulverisirten Pulverrückstandes mit Salpeter und Soda und Eintragen des Gemisches in einen geräumigen glühenden Platintiegel oder durch

Verbrennen des Pulverrückstandes im Sauerstoffstrome und Einleiten der Verbrennungsprodukte in bromhaltige Salzsäure kann der Schwefel in Form von Schwefelsäure bestimmt werden. Den Gehalt an Kohlenstoff im Pulver ermittelt man dadurch, dass man in einer Probe Salpeter und Schwefel durch Extrahiren mit Wasser bezw. Schwefelkohlenstoff entfernt und den bei 100° getrockneten Rückstand der Elementaranalyse unterwirft; hierbei kann selbstverständlich auch die Asche bestimmt werden.

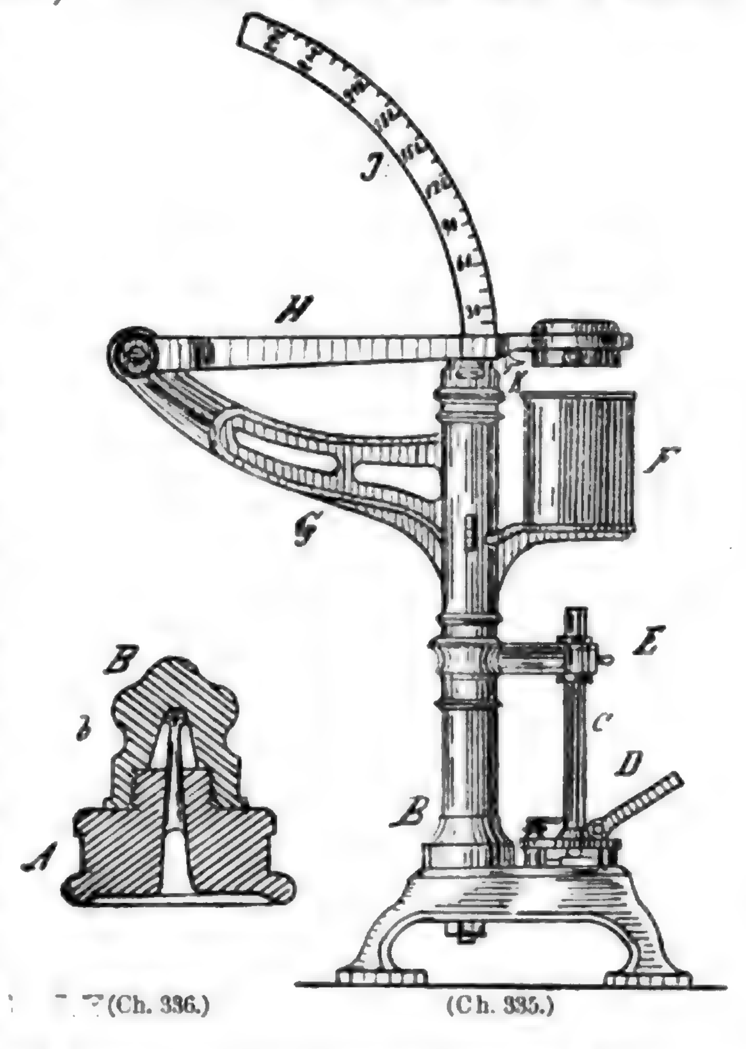
Unter den sogen. Pulverproben versteht man Versuche, welche die Ermittelung der Leistungsfähigkeit bezwecken. Es ist einleuchtend, dass, wie schon früher hervorgehoben, aus der bei der Explosion entwickelten Wärmemenge und aus der Gasspannung ein Rückschluss auf die Leistungsfähigkeit eines Pulvers gemacht werden kann; doch zieht man es in der Praxis vor, den Wirkungswerth direkt durch Versuche unter Zuhilfenahme besonderer Apparate zu eruiren. Es ist eine ganze Reihe solcher Apparate construirt und wohl auch in Gebrauch genommen worden, bezüglich deren auf die citirte Fachliteratur verwiesen werden muss. Die Wirkungsweise dieser Apparate ist eine verschiedene: bei den einfachsten wirkt das explodirende Pulver direkt auf ein Eisenstück, welches auf einem sogen. Probemörser aufliegt, und hebt dasselbe in die Höhe; aus der in geeigneter Weise gemessenen Hubhöhe wird auf die Intensität der Pulverwirkung geschlossen; oder man misst den Rückstoss, welchen eine Pulverladung von bestimmtem Gewicht bei der Entzündung dem Probemörser mittheilt. Dies kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, z. B. durch Uebertragung des Rückstosses auf ein Gewicht mittelst Winkelhebel und Ablesen der Höhe, bis zu welcher das Gewicht gehoben wurde, an einem Gradbogen oder indem man den Probemörser auf ein mit grossem Schwimmgefäss versehenes, nach Art der Aräometer construirtes Instrument aufsetzt und abliest, wie tief die Spindel durch den Rückstoss eingetaucht wird. Indessen sind diese empirischen Proben nur zum Vergleich von Pulvern mit sehr ähnlichen Eigenschaften verwendbar, sie eignen sich nicht zur vergleichsweisen Prüfung, z. B. eines rasch und eines langsam abbrennenden Pulvers.

Sehr viel brauchbarere Resultate erhält man mit dem sogen. ballistischen Pendel, bei welchem durch eine abgewogene Pulverladung eine Kugel von bestimmtem Gewicht gegen ein sehr viel schwereres Pendel abgeschossen und da durch das Pendel in Schwingung versetzt wird. Der Ausschlag des Pendels wird durch einen an letzterem angebrachten Stift in einer mit Wachs ausgegossenen Rinne eingezeichnet. Als Wirkungsgrösse des Schusses kann dann das Produkt aus der Masse des Pendels und der Kugel und der erreichten vertikalen Höhe angesehen werden, oder man berechnet aus dieser Höhe die Geschwindigkeit, mit welcher sich die beiden Massen beim Aufschlagen der Kugel bewegten und daraus die Geschwindigkeit der Kugel selbst.

Auf ganz ähnlichem Princip beruht der nachstehend beschriebene und abgebildete Apparat von Uchatius (Fig. 335).

Auf einem starken Tisch ist der den Apparat tragende Dreifuss aufgeschraubt. Letzterer trägt die Säule *B*, neben welcher, genau vertikal, ein Pistolen- oder Flintenlauf *C* angebracht ist, welcher unten durch den Hebel *D* festgeklemmt und oben von dem Arme *E* gehalten wird. An der Säule *B* ist eine durchbohrte Metallscheibe befestigt, auf welcher das cylindrische Blechgefäss *F* sitzt. Die Durchbohrung lässt zwar das Geschoss, aber nur wenig von den Pulvergasen durch. Das Blechgefäss dient zum Auffangen etwa zurückspritzender

Geschosstheile. Ein dritter, an *B* befestigter Arm *G* trägt den um eine Achse drehbaren Receptorhebel *H*, welcher die Stelle des ballistischen Pendels versieht. An seinem Ende befindet sich der Receptor für die Kugel, welcher in Fig. 336 im vertikalen Durchschnitt und vergrössert gezeichnet ist. Der Receptor besteht aus einem conisch durchbohrten Untertheil *A* von Gussstahl und dem abschraubbaren Obertheil *B*. Indem sich die abgeschossene Kugel durch die conische Bohrung zwängt, gibt sie ihre ganze Arbeitsleistung an den Receptor ab. Nach dem Versuch wird die deformirte Kugel durch Abschrauben des Obertheiles *B* aus dem Receptor entfernt. Der letztere wiegt 3·17 Wiener Pfund (1 Wiener Pfund = 560 Grm.). Am oberen Ende der Säule *B* befindet sich der Quadrant *T*, welcher am convexen Bogen gezahnt ist. Die Sperrklinke *K* verhindert das Zurückfallen des durch das abgefeuerte Geschoss aufwärts bewegten Receptorarmes. Als Geschoss wird eine aus Blei gepresste, mit Führungsringen versehene Spitzkugel verwendet, das Pulvergewicht beträgt 1 Grm. Das Abfeuern erfolgt mittelst eines gewöhnlichen Hahnschlosses. Nach Abgabe des Schusses braucht man nur am Bogen *T* die Anzahl Grade abzulesen, bis zu welcher der Receptor gehoben worden ist. Es ist auf Grund zahlreicher Versuche für diesen Apparat eine Tabelle ausgerechnet worden, welche gestattet, für die abgelesenen Grade die zugehörige Kugelgeschwindigkeit direkt zu entnehmen; so entspricht einem Stand des Receptorhebels auf 30° eine Kugelgeschwindigkeit von 124·8 Meter, auf 100° eine solche von 222·5, auf 270° eine solche von 323·2 Meter pro Sekunde.

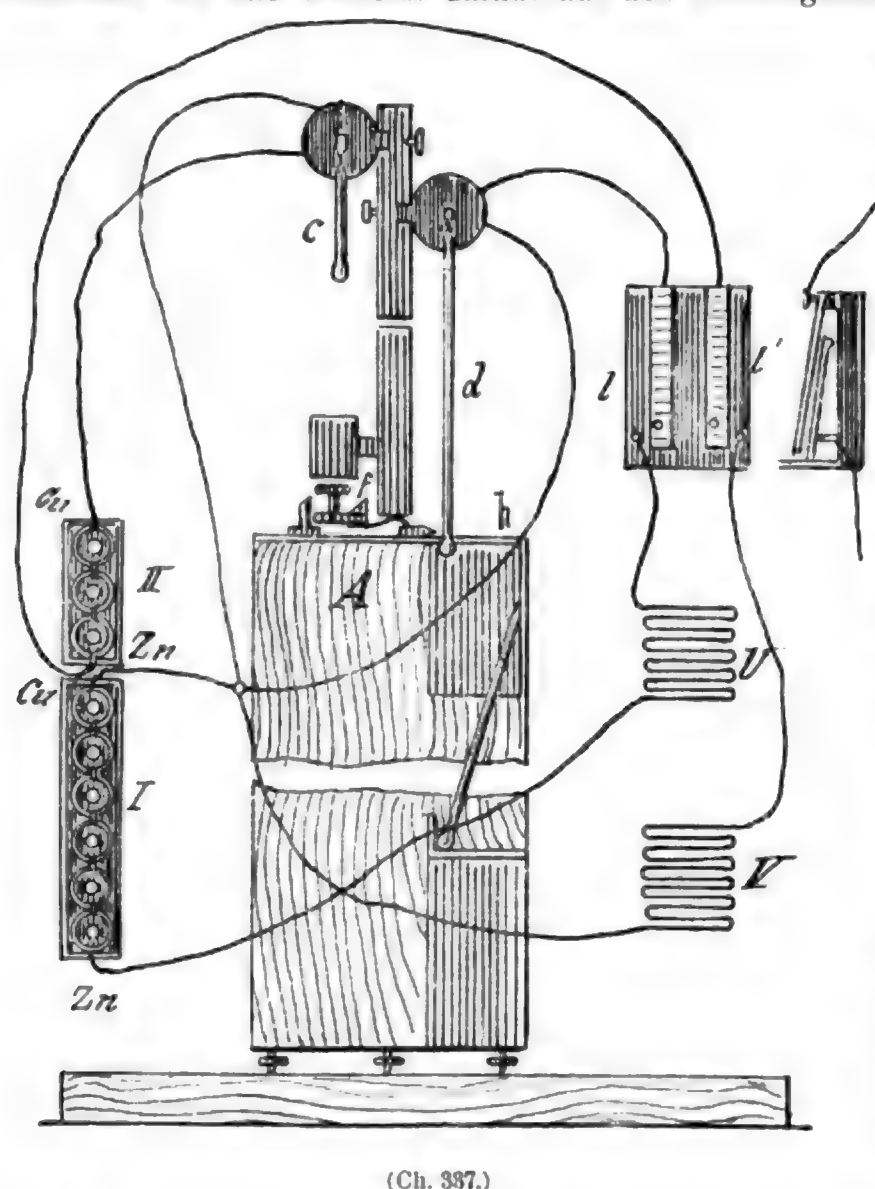


(Ch. 336.) (Ch. 335.)

Gleichzeitig mit der Ermittelung der Leistungsfähigkeit gestattet der Uchatius'sche Apparat auch die Vornahme einer sogen. Brisanzbestimmung, d. h. die Messung der nach der Explosion vorhandenen Gasspannung. Zu dem Zwecke wird der Lauf *C* nach rückswärts durch einen gut eingeschliffenen Stahlstempel geschlossen, welcher an seinem äusseren Ende einen Meissel trägt, dessen Schneide halbmondförmig gekrümmt ist und durch zwei unter 60° gegeneinander geneigte Flächen gebildet wird. Die Schneide des Meissels ruht auf einem abgehobelten Streifen von gegossenem Zink (s. Fig. 335). Durch den Gasdruck wird der Meissel nach abwärts getrieben und aus der Länge der hierbei erzeugten Kerbe wird auf die Gasspannung im Laufe geschlossen. Durch Versuche, bei welchen der Meissel mit verschiedenen Gewichten belastet, auf den Zinkstreifen wirkte, erzeugt man diesen Gewichten entsprechende Kerben verschiedener Länge und berechnet eine Tabelle, welche gestattet, die den Kerbenlängen entsprechenden Gasspannungen

direkt in Atmosphären abzulesen. Zur Ermittelung des Gasdruckes in Geschützen oder Handfeuerwaffen wird der Lauf kurz vor dem Geschoss seitlich durchbohrt und ein Stahlrahmen aufgesetzt, welcher an seinem gegen den Lauf gerichteten Ende einen beweglichen Stempel trägt. Dieser Stempel ist gasdicht in die seitliche Anbohrung des Laufes eingefügt und trägt auf seinem oberen Ende einen weichen Kupfercylinder, welcher durch eine aufgeschraubte Widerlagerplatte festgehalten wird. Durch den Gasdruck bei Abgabe des Schusses wird dieser Cylinder zusammengedrückt, und aus der sich ergebenden Verminderung seiner Höhe die Gasspannung bestimmt.

Neuerdings nimmt man direkte Messungen der Anfangsgeschwindigkeit der Geschosse vor und schliesst daraus auf den Wirkungswerth einer Pulversorte, insofern grössere Anfangsgeschwindigkeit die Wirksamkeit des Geschosses als Zerstörungsmittel, die Länge und Rasanz der Flugbahn u. s. w. erhöht. Auch gestattet die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Kugel die Berechnung der kinetischen Energie derselben, welche gleich ist der im verwendeten Pulverquantum angehäuften potentiellen Energie. Beträgt z. B. das Gewicht einer Kugel 20 Kgrm., die demselben ertheilte Anfangsgeschwindigkeit 500 Meter, so ist nach der Formel $\frac{mv^2}{2g}$ die kinetische Energie des Geschosses $\frac{20 \cdot 500^2}{19 \cdot 6}$ = 255102 *kg/m* oder rund 255 Metertonnen, welche in der verwendeten Pulverladung latent waren.



(Ch. 337.)

Die Apparate zur direkten Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit führen den Namen Chronoskope oder Chronographen. Sie sind in verschiedenster Form zur Ausführung gelangt; einer der bekanntesten derselben ist der in Fig. 337 abgebildete elektro-ballistische Chronograph von LE BOULENGÉ: mit *a* und *b* sind zwei Electromagnete bezeichnet, deren Pole in abgerundeten Spitzen auslaufen, an welchen die stabförmigen Anker *c* und *d* hängen; letztere lösen sich beim Unterbrechen des Stromes sehr leicht los und fallen herunter. Auf dem Anker *d* wird eine Zinnhülse aufgeschoben, welche die Markirungsstriche aufzunehmen bestimmt ist. Der Anker *c* bewirkt beim Auffallen auf die mittelst

einer Schraube verstellbare Unterlage *f* das Auslösen des Meissels *g*, welcher durch eine starke Feder gegen die Zinnhülse vorgeschnellt wird. Der Elektromagnet *b*, welcher den leichteren Anker *c* trägt, steht mit Batterie II in Verbindung; der Strom geht von *Cu* nach *b*, von dort zur Scheibe *V*, nach Taster *l'* und zurück nach *Zn*. Elektromagnet *a* wird durch die stärkere Batterie I erregt; der Strom läuft von *Cu* nach *a*, zum Taster *l*, passirt den vor der Laufmündung angebrachten Draht *U* und kommt nach *Zn* zurück. Drückt man beide Taster gleichzeitig nieder, so fallen auch beide Anker gleichzeitig ab, und auf der Zinnhülse wird die Nullmarke eingeschlagen. Wird aber die Unterbrechung durch das Geschoss hervorgerufen, welches den Strom für den Elektromagneten *a* zuerst bei *U* vor der Laufmündung unterbricht und erst beim Aufschlag auf die Scheibe auch die Auslösung des Ankers *c* bewirkt, so ist Anker *d* schon ein Stück gefallen, bis Anker *c* die Bewegung des Meissels *g* und damit die Markirung auf der Zinnhülse bewirkt. Aus der Fallhöhe lässt sich die Fallzeit berechnen. Ein für die betreffende Entfernung (50 Meter) eingetheilter Maasstab gestattet aber auch direkte Ablösung der Kugelgeschwindigkeit. Der abfallende Anker *d* wird in einem ausgepolsterten Kasten aufgefangen. Die chronoskopischen Proben haben jetzt einen solchen Grad der Genauigkeit erlangt, dass die bestimmten Geschwindigkeiten kaum um Meter pro Sekunde von einander abweichen.

Ersatzmittel für Pulver.

Nicht allein im Verhältniss der Bestandtheile des Schwarzpulvers hat man, wie bereits früher hervorgehoben, vielfach Veränderungen eintreten lassen, um das Pulver für bestimmte Zwecke besonders brauchbar zu machen, es ist auch versucht worden, einzelne Componenten des Pulvers ganz oder theilweise durch andere Substanzen zu ersetzen, wie auch an Stelle des Schwarzpulvers andere explosive Substanzen oder Mischungen solcher zu benutzen. Man bestrebte sich eben, Pulver billiger herstellen zu können und wollte auch Pulver von höherer Wirkung als das Schwarzpulver erzielen. Versuche in dieser Richtung sind insbesondere angestellt worden, ehe man gelernt hatte, brisante Sprengstoffe durch geeignete Behandlungsweise als Treibmittel zu verwenden, aber für die Praxis sind dieselben ziemlich belanglos geblieben, und es gelang nicht, eine Substanz herzustellen, welche in grossem Maassstabe als Ersatz für das Schwarzpulver hätte dienen können. So wurde versucht, den Kalisalpeter durch andere Nitrate, speciell Natronsalpeter und salpetersauren Baryt zu substituiren, auch chlorsaures Kali fand hierfür Verwendung. Letzteres Salz, gemengt mit Blutlaugensalz und Zucker, eventuell unter Zusatz von Schwefel und Kohle, bildete das sogen. weisse Schiesspulver von AUGENDRE (35) bezw. HAFENEGGER (36). Als Surrogate für Holzkohle wurden Coks, Steinkohle, Gerbsäure, Zucker, Sägespäne, Kleie u. s. w. sowie gelbes und rothes Blutlaugensalz und Weinstein vorgeschlagen.

Der gewöhnliche Natronsalpeter erwies sich in Folge des ihn stets begleitenden Gehaltes an Kalk- und Magnesianitraten und -Chloriden wenigstens für bessere Pulversorten als zu hygroskopisch. Das mit salpetersaurem Baryt hergestellte Pulver hinterlässt nach der Explosion einen zu bedeutenden Rückstand und verbrennt auch zu langsam. Die weissen Pulver sind in ihrer Fabrikation und Handhabung zu gefährlich, zu brisant, und ausserdem greift das bei ihrer Explosion auftretende Chlor die Wände der Geschütz- und Gewehrläufe in bedenklicher Weise an.

Rauchschwaches Pulver.

Die mit dem Namen rauchschwache Pulver belegten Produkte stehen, was ihre chemische Zusammensetzung anlangt, in gar keiner Beziehung zum Schwarzpulver, haben mit demselben vielmehr nur die Verwendungsweise als Treibmittel gemein (37, 38).

Schon mit der Einführung der gezogenen Hinterlader in den sechziger Jahren zeigte es sich, dass das gewöhnliche Schwarzpulver den Anforderungen als Treibmittel nicht mehr genüge und dass die Herstellung brisanterer Pulver angestrebt werden müsse. Es kam darauf an, zwei ganz verschiedene Eigenschaften in dem Pulver zu vereinigen. Das Pulver sollte im Anfang langsam und unter geringer Gasentwicklung verbrennen, später aber sollte die Verbrennung möglichst rasch und unter Entbindung sehr bedeutender Gasmengen vor sich gehen. Eine sehr gesteigerte Rasanz der Flugbahn lässt sich in Verbindung mit grosser Geschossgeschwindigkeit nur durch lange Geschosse erreichen. Diese sind aber relativ schwer und leisten der ersten Vorwärtsbewegung starken Widerstand. Um nun zu starke Erschütterung des Gewehres zu verhüten und leichte Führung des Geschosses in den Zügen zu erzielen — beides Momente, welche von wesentlichem Einfluss auf die Treffsicherheit sind — musste ein Pulver benutzt werden, welches im Anfang sehr langsam verbrannte, später aber um so rascher viel Gas liefert, damit die Geschwindigkeit vor der Mündung möglichst gesteigert wurde. Diesen Anforderungen konnte das Sehwarzpulver trotz aller Verbesserungen in seiner Herstellung nicht genügen, und sie führten zur Construction des modernen Pulvers. Die vielfach verbreitete Meinung, dass durch die Einführung der kleinen Gewehrkaliber von 7—8 Millim. das Schwarzpulver verdrängt worden sei, ist irrig. Auch bei unseren jetzigen Militärgewehren hätte Schwarzpulver verwendet werden können und ist sogar auch benutzt worden, nur hätte dann nicht diejenige Rasanz und Treffsicherheit erreicht werden können, welche wir dem heutigen Militärpulver verdanken.

Schon bald nach Erfindung der Schiessbaumwolle wurden Versuche der verschiedensten Art angestellt, um diesen Sprengstoff so umzugestalten, dass derselbe als Treibmittel Verwendung finden konnte. Insbesondere suchte man durch Zumischung indifferenter Stoffe, sowie durch Comprimirung der Schiessbaumwolle deren Verbrennung zu verlangsamen. Indessen scheiterten anfänglich alle diese Bestrebungen an der geringen Haltbarkeit der Schiessbaumwolle; es wurden mehrfach Selbstzersetzungen mit Explosionen im Gefolge beobachtet, welche ihren Grund aller Wahrscheinlichkeit nach darin hatten, dass beim Auswaschen des nitrirten Produktes nicht alle Säure entfernt worden war. Andererseits waren die Eigenschaften der Schiessbaumwolle doch so hervorragende und speciell ihr Zerfall bei der Entzündung in ausschliesslich gasförmige Produkte ohne jeglichen rauchbildenden Rückstand ein so günstiger Umstand, dass die Versuche nicht zum Stillstand kamen.

Es ist das Verdienst des preussischen Hauptmanns SCHULTZE, im Jahre 1868 ein Pulver hergestellt und von England aus in den Handel gebracht zu haben, welches Nitrocellulose als wesentlichen Bestandtheil enthielt und wenigstens für Jagdzwecke mehrfach an Stelle des Schwarzpulvers Verwendung fand. Dieses Pulver wird aus Holzstoff hergestellt, welcher nitrirt, mit salpetersauren Salzen und Bindemitteln gemischt, gekörnt und getrocknet wird. Die relativ günstigen Erfolge, welche mit dem SCHULTZE'schen Holzpulver erzielt wurden, führten dazu, auch die Schiessbaumwolle selbst als Bestandtheil des Pulvers wieder zu ver-

suchen. Es entstand das englische E. C. (Explosives Company)-Pulver. Zu seiner Herstellung wurde Schiessbaumwolle mit in Aether aufgelöster Rosolsäure getränkt und das Produkt gekörnt. Auch dieses Pulver fand lediglich für Jagdpatronen Benutzung. Ein E. C.-Gewehrpulver, in analoger Weise durch Tränken von Schiessbaumwolle mit einer ätherischen Pikrinsäure-Lösung erhalten, scheint keine Verwendung in grösserem Maasstabe gefunden zu haben (39). Diesen Pulvern haftete aber immer noch der Uebelstand zu rascher Verbrennung und ausserdem zu grosser Empfindlichkeit gegen Witterungseinflüsse an. Bei trocknem Wetter waren sie äusserst kräftig wirkend, bei nasser Witterung zogen sie Feuchtigkeit an und waren dann in ihrer Wirkung ungenügend. Diesen letztgenannten Nachtheil lernte man durch Einführung der sogen. Oberflächen-Gelatinirung beseitigen, darin bestehend, dass man die Körner des E. C.-Pulvers mit Aether-Alkohol überbrauste. Diese Manipulation ist für die ganze Entwicklung der Nitropulver-Fabrikation von Bedeutung geworden. Das SCHULTZE'sche Holzpulver wie auch das E. C.-Pulver haben aber bis heute das Schwarzpulver für Jagdgewehre nicht verdrängen können, insbesondere deshalb nicht, weil, wie deutsche und englische Jagdzeitungen berichten, mehrfach Unglücksfälle durch Zerspringen der Rohre vorkamen (40). Immerhin war zu Anfang der siebziger Jahre die Eigenthümlichkeit zu constatiren, dass man für Jagdzwecke ein rauchschwaches Pulver bereits besass, während für die Militärgewehre ein solches nicht vorhanden war. Der erste Staat, welcher für Kriegszwecke ein rauchschwaches und brisantes Pulver einführte, war Frankreich, welches im Jahre 1886 mit der Einführung des LEBEL-Gewehres von 8 Millim. seine Armee mit dem sogen. VIEILLE'schen Blättchen-Pulver versah. Es bildet eine gelblich-braune, hornähnliche Masse, welche aus viereckigen Blättchen besteht, die man aus dünngewalzten Tafeln geschnitten hat. Dieses VIEILLE'sche Pulver setzt sich im wesentlichen aus Pikrinsäure und Schiessbaumwolle zusammen (41). Auch dem französischen Chemiker TURPIN wird die Erfindung des französischen rauchschwachen Pulvers zugeschrieben. Derselbe liess sich schon im Jahre 1875 ein Patent auf die Verwendung der Pikrinsäure zu Spreng- und Schiesszwecken ertheilen. Inzwischen haben fast alle Staaten die Fabrikation von rauchschwachem brisantem Pulver aufgenommen, doch wird es mehrjähriger Beobachtung und Erfahrung bedürfen, ehe man zu einem abschliessenden Urtheil über die Eigenschaften und namentlich die Haltbarkeit dieser Produkte gelangen kann. Ehe auf die Fabrikationsweise der modernen Pulver eingegangen wird, mögen noch die Eigenschaften kurz aufgezählt werden, welche man von diesen Pulvern verlangt (42). Dieselben sollen geringes specifisches Gewicht besitzen, grosse Kraft in kleinem Raume liefern, geringen Gasdruck erzeugen, welcher sich nur nach und nach steigert, also relativ langsam verbrennlich sein; sie sollen grosse Gestrecktheit der Flugbahn des Geschosses und bedeutende Anfangsgeschwindigkeit bewirken und nur geringe Mengen unschädlichen Rauches entwickeln; ausserdem sollen die Pulver von genügender Beständigkeit und ungefährlich zu handhaben sein. Als Rohmaterial für ein Pulver von solchen Eigenschaften schien in erster Linie die Schiessbaumwolle geeignet, nachdem sich in Folge der ausgedehnten Verwendung der Schiessbaumwolle zu Torpedo- und Granatfüllungen eine Vervollkommnung der Fabrikation herausgebildet hatte, welche ein Produkt von ziemlich gleichmässiger Beschaffenheit gewährleistete. Ausserdem zog man, aufmerksam gemacht durch den Melinit, auch die Pikrinsäure und ihre Verwandten zu Versuchen heran. Eine Benutzung der eigentlichen Schiessbaumwolle (sogen. Trinitrocellulose) erschien im Hinblick

auf ihre allzu grosse Brisanz von vornherein ausgeschlossen. Dagegen fand man, dass die sogen. Dinitrocellulose (Collodiumwolle, lösliche Schiesswolle) von geringerer Brisanz sei, in fast gleichbleibender Zusammensetzung zu erhalten war und den meisten der an ein rauchloses Pulver zu stellenden Bedingungen entspreche. Immerhin ist aber die Brisanz der Collodiumwolle noch zu hoch, um letztere ohne weitere Behandlung verwenden zu können; sie würde zu hohen Gasdruck und zu unregelmässige Anfangsgeschwindigkeit liefern.

Es bedarf keiner Begründung, dass die Fabrikation des rauchschwachen Pulvers hier nur in grossen Zügen mit Hinweglassung technischer Details mitgetheilt werden kann.

Schon lange ist es bekannt, dass man durch Auflösen schwach nitrirter Baumwolle bezw. sogen. Dinitrocellulose in geschmolzenem Kampher eine hornähnliche Masse erhalten kann; diese Masse ist unter dem Namen Celluloïd (vergl. Bd. II, pag. 482 dieses Handwörterbuches) bekannt. Diese Umwandlung der Schiessbaumwolle gelingt nun nicht bloss mit Kampher, es eignen sich mehr oder weniger alle Lösungsmittel für Schiessbaumwolle hierzu, wie z. B. Aether-Alkohol, Essigäther, Aceton. Aber selbst, ohne dass eigentliche Lösung stattfindet, quillt sie in diesen Flüssigkeiten auf, verändert gänzlich ihre Struktur und bildet eine homogene, durchsichtige Gallerte. Man bezeichnet diesen Vorgang als Gelatinirung. Wird das Gelatinirungsmittel durch Auspressen, Schleudern oder Verdunsten entfernt, so hinterbleibt eine plastische Gelatine, welche sich in beliebige Form pressen lässt. Je nachdem man das Lösungsmittel mehr oder weniger entfernt oder indifferente Stoffe in grösserer oder geringerer Quantität zusetzt, hat man es in der Hand, die Gelatine mehr oder minder brisant zu erhalten und damit dieselbe für Sprengstoffe oder als Treibmittel brauchbar zu gestalten.

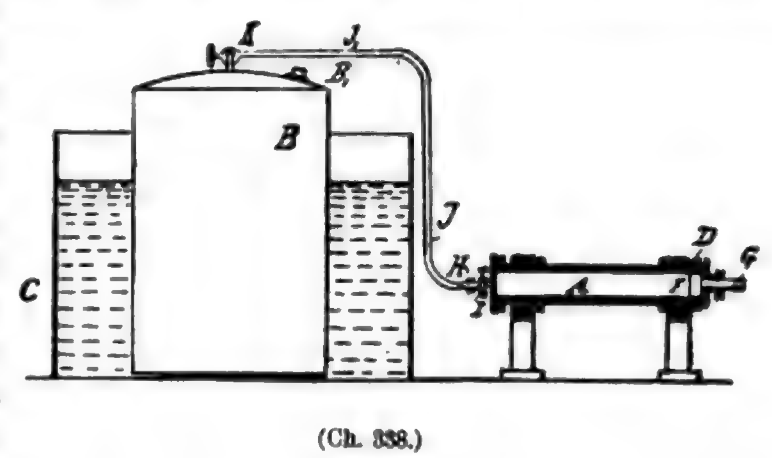
Die Fabrikationsmethoden für rauchschwache Pulver weichen natürlich in den verschiedenen staatlichen und privaten Etablissements in den Einzelheiten von einander ab; im Princip aber sind sie gleich. Es wird ungefähr folgendermaassen verfahren:

Die Schiessbaumwolle wird in Holländern, wie sie bei der Papierfabrikation im Gebrauche stehen, gemahlen, möglichst gut ausgewaschen und dann in Essigäther, Aceton oder einem ähnlichen Lösungsmittel, wohl auch in Mischungen solcher, gelöst. Die gelatinirte Masse wird darauf in Knetmaschinen sehr gut durchgemischt und unter Kalanderwalzen zu dünnen, durchscheinenden Platten ausgewalzt und getrocknet. Aus diesen Platten wird dann das Pulver in Form viereckiger Blättchen (daher der Name Blättchen-Pulver) ausgeschnitten, auch als linsenartige Körner ausgestanzt. Durch eine besondere Trocknung wird der Essigäther vollständig entfernt, so dass das fertige Produkt kaum mehr danach riecht. Die ausgeschnittenen Blättchen werden alsdann mit Graphit rollirt, um die scharfen Kanten abzurunden und dadurch einer zu raschen Fortpflanzung der Entzündung von Korn zu Korn vorzubeugen. Man hat es natürlich in der Hand, durch Variiren der Grösse und Dicke der Blättchen die Verbrennungsgeschwindigkeiten dem jeweiligen Verwendungszwecke anzupassen. In Deutschland sind die Blättchen des Gewehrpulvers etwa 0·3 Millim. dick und von $1\frac{1}{2}$ Millim. Seitenlänge; für Geschützpulver beginnt man mit Seitenlängen von 3 Millim. und einer Dicke von 0·7 Millim.

Die starke Verdichtung, welche die Schiesswolle bei ihrer Verarbeitung durch Lösen und Pressen erfahren hat, bewirkt eine sehr wesentliche Verlangsamung

der Entzündung und Verbrennung des fertigen Pulvers. Letzteres kann deshalb nur da angewendet werden, wo in Folge der anfänglich langsamen Fortbewegung des Geschosses im Laufe Temperatur und Druck allmählich sich steigern, also bei kleinkalibrigen Gewehren und Geschützen. Für Jagdzwecke und speciell für den Schrotschuss ist dieses Pulver durchaus ungeeignet, da in Folge des geringen Widerstandes der Gasdruck sich nicht zu genügender Höhe heben kann. Es würden lediglich die Schrote aus dem Lauf geworfen werden und der grösste Theil des Pulvers unverbrannt bleiben. Soll gelatinirte Schiessbaumwolle zu Jagdpulver verarbeitet werden, so muss für schnellere Entzündlichkeit und Verbrennung des daraus hergestellten Pulvers gesorgt werden. Mit der Herstellung eines solchen Pulvers scheint sich bis jetzt nur eine deutsche Fabrik, Wolff & Comp. in Walsrode, zu befassen. Zur Herstellung von Jagdpulver wird dort die gelatinirte Schiessbaumwolle nicht in Tafeln gepresst, sondern durch ein besonderes Verfahren mittelst eingeblasenen Wasserdampfes in ganz kleine Körner verwandelt, welche man mit Graphit polirt und durch Aussieben in Flinten- und Büchsenpulver scheidet. Auf einem ganz ähnlichen Princip beruht das Patent von C. Pieper.

Die Fabrikationskosten des neuen Militärpulvers sind noch recht erhebliche, da für 1 Kgrm. Pulver allein 2 Kgrm. Essigäther gebraucht werden, welche man später wieder aus dem Pulver austreibt und die, bis jetzt wenigstens, für die Fabrikation verloren sind.



(Ch. 338.)

Etwas detaillirte Angaben über die Fabrikation des rauchschwachen Pulvers, speciell über die bei Verwendung des Essigäthers benöthigte Apparatur sind durch Mittheilungen Guttmann's (43) bekannt geworden, welche sich auf ein dem Walsroder Verfahren sehr ähnliches von Hiram Stevens Maxim in London beziehen. Danach wird durch ein erwärmtes Wasserbad *C* (Fig. 338) Essigäther in dem Reservoir *B* verdampft und die Dämpfe durch die Leitung *J*, an welcher sich die Hähne *K* und *I* befinden, in den Cylinder *A* geführt, worin die Schiessbaumwolle liegt und welcher vorher evacuirt wurde. Nach der Einwirkung des Essigäthers auf die Schiessbaumwolle schraubt man die Leitung *J* ab, öffnet den Hahn *I* und drückt mittelst einer Presse auf Kolbenstange *G* und Kolben *F*. Es wird dadurch die gelatinirte Schiessbaumwolle in Form eines ununterbrochenen Streifens ausgepresst, welcher alsdann entsprechend zerkleinert wird.

Nach dem Bekanntwerden und der Ingebrauchnahme der Nitropulver hat es natürlich nicht an Vorschlägen gefehlt, welche andere Mischungsverhältnisse oder den Ersatz der Schiessbaumwolle durch andere Substanzen zum Gegenstand hatten. Es seien hier nur das Schultze'sche Verfahren zur Erzeugung von Jagd- und Scheibenpulver (44), bei welchem nitrirte Harzprodukte (Terpentinöl, Terpentin, Colophonium) Verwendung finden, das Flameless Powder (45), welches aus Schiessbaumwolle, gemischt mit Oxalsäure und Oxalaten, besteht, das Hengst'sche rauch- und flammlose Schiesspulver (46), welchem mit verschiedenen Salzen getränkter nitrirter Haferstrohstoff als Basis dient, das Wanklyn'sche Pulver (47), dargestellt durch Mischen von salpetersaurem Harnstoff mit Nitro-

cellulose oder Dynamit, und das SCHÜCKHER'sche rauchlose Pulver (48), welches ein Gemenge von gelöster Nitrostärke mit verschiedenen Nitraten, chlorsaurem Kali, pikrinsauren Salzen, Nitronaphtalin oder Kohle darstellt oder auch aus einem Gemisch von 8—10 % Nitrobenzol und 90—95 % Nitrostärke besteht, beispielsweise erwähnt.

Von wirklicher Bedeutung für die Fabrikation rauchschwacher brisanter Pulver scheint die Nitrostärke werden zu sollen, nachdem die Actiengesellschaft Dynamit NOBEL ein Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Nitrostärke aufgefunden hat (49): Kartoffelstärke wird bei 100° getrocknet und dann im Verhältniss von 1:10 in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·501 unter ständigem Umrühren bei 20—25° eingetragen. Zur Fällung der Nitrostärke wird die Salpetersäurestärkelösung im Verhältniss von 100 Kilo Stärkelösung zu 500 Kilo Säure, in Abfallsäure, wie sie von der Nitroglycerindarstellung kommt, eingegossen. Diese Abfallsäure enthält 70 % Schwefelsäure- und 10 % Salpetersäuremonohydrat. Man erzielt dadurch gute Durchmischung, dass man die Stärkelösung, wiederum bei einer Temperatur von 20—25°, in den die Abfallsäure enthaltenden Fällungsapparat mittelst Zerstäubers sehr fein vertheilt einführt, wodurch die Nitrostärke in Form eines feinen Pulvers ausfällt. Die Nitrostärke setzt sich auf einem Filter von Schiessbaumwolle ab, während die Säure nach beendigter Ausfällung klar abgelassen wird. Die Nitrostärke wird durch Abpressen von der anhängenden Säure befreit und die Presskuchen zuerst durch Behandeln mit Wasser, dann mit 5proc. Sodalösung völlig gereinigt. Hierauf mahlt man auf dem Kollergange und verwandelt dadurch die Masse in einen milchartigen Brei, der centrifugirt oder in Filterpressen ausgewaschen wird. Alsdann wird die Nitrostärke stabilisirt; es geschieht dies durch Tränken der Nitrostärke mit einer Lösung von Anilin in solchem Verhältnisse, dass die ausgeschleuderte Masse von ungefähr 33 % Feuchtigkeit, 1 % Anilin enthält. Der Apparat zum Lösen der Stärke in der concentrirten Salpetersäure besteht aus einem Bleigefäss mit äusserem und innerem Kühlmantel, in welchem das Kühlwasser auf und ab fliesst. Der innere Kühlcylinder ruht auf Thonunterlagen, und in seinem Innenraume befindet sich ein Schraubenrührer, welcher die Salpetersäure nach abwärts führt und sie zwischen den Thonunterlagen durchdrückt. Die Salpetersäure befindet sich in dem Cylinder während des Arbeitens also in beständiger auf- und absteigender Bewegung. Die Stärke, welche durch den Deckel einfällt, wird mittelst der Schraube in der Säure vertheilt und löst sich. Der zur Fällung verwendete Apparat besteht aus einem unten trichterförmig zulaufenden Bottich, welcher von einem Kühlmantel umgeben ist. In dem Bottich befindet sich ein doppelter Siebboden, zwischen welchen Schiessbaumwolle als Filter eingelegt ist. Durch einen an der untersten Stelle des Bottichs befindlichen Hahn kann die Säure klar abgelassen werden, während die Nitrostärke auf dem Schiesswollefilter zurückbleibt. Der Apparat ist mit einem trichterförmigen Deckel geschlossen, welcher mit Fenstern versehen ist, um den Fortgang des Processes verfolgen zu können. Durch den obersten Theil des Deckels wird mittelst eines Zerstäubers die Salpetersäurestärkelösung eingeführt. Durch entsprechende Regulirung des Apparates gelingt es, die Salpetersäurestärkelösung in Form äusserst fein vertheilter Tröpfchen im Apparat zu vertheilen und dadurch erzielt man eine feinkörnige, mehlige Fällung der Nitrostärke. Nach dem Patent der Actiengesellschaft Dynamit NOBEL besitzt diese Nitrostärke ein hohes specifisches Gewicht, was für ihre Verwendung zu militärischen Zwecken besonders wichtig ist. Sie lässt

sich in den verschiedensten Verhältnissen mit Nitrocellulosen mischen, was sehr leicht und gleichförmig durch Mahlen des Gemisches im Ganzzeugholländer bewerkstelligt werden kann. In Nitroglycerin löst sich die Nitrostärke schon in der Kälte, die Lösung wird leimartig; bei Zusatz von mehr Nitrostärke entsteht eine wachsartige Masse.

MÜHLHÄUSER (50) hat das besprochene Patent durchgearbeitet und gefunden, dass die auf diese Weise erhaltene Nitrostärke ein Tetranitroprodukt, $C_{12}H_{16}O_6(O \cdot NO_2)_4$, ist. MÜHLHÄUSER hat auch Penta- und Hexanitrostärke dargestellt und untersucht. Nach ihm eignet sich die Tetranitrostärke, mit Nitrocellulosen gemischt, mit Essigäther in der gewöhnlichen Weise behandelt, ausgewalzt und in Blättchen geschnitten, sehr wohl zur Erzeugung eines rauchschwachen Pulvers. Dasselbe ist von rehbrauner Farbe, sein Flammpunkt liegt bei 160° und bei 60—70° zeigt sich das Pulver gegen Jodkaliumstärkepapier stabil.

Von MÜHLHÄUSER (51) ist auch ein Verfahren ausgearbeitet worden, um durch Nitrirung der Jutefaser ein der Schiessbaumwolle sehr ähnliches Produkt zu gewinnen, welches wohl geeignet erscheint, dieselbe zu ersetzen. Dasselbe besteht der Hauptsache nach aus Pentanitrocellulose, $C_{12}H_{15}O_5(O \cdot NO_2)_5$, und kann ebenfalls zur Herstellung rauchschwacher Pulver Verwendung finden.

Dem genialen Erfinder der Sprenggelatine ALFRED NOBEL in Paris verdanken wir auch ein rauchschwaches Pulver, welches berufen erscheint, eine ebenso bedeutende Rolle in der Schiesstechnik zu spielen, wie die Sprenggelatine in der Sprengtechnik. Wir machen bei diesem Pulver die interessante Wahrnehmung, dass das zum Lösen und Gelatiniren der Collodiumwolle verwendete Nitroglycerin in erster Linie dazu dient, um die Brisanz der Collodiumwolle herabzumindern, und selbst unter dem Einfluss des explodirenden Zündhütchens nicht detonirt, sondern nur verbrennt. Ursprünglich stellte NOBEL zwei Mischungen her (52): Zur ersten Mischung werden 10 Thle. Kampher in 100 Thln. Nitroglycerin gelöst, 200 Thle. Benzol hinzugefügt und 50 Thle. lösliche Nitrocellulose eingeknetet, dann wird das Benzol abgedampft, die Masse zwischen mit Dampf auf 50—60° geheizten Walzen zu Blättern ausgewalzt und endlich zerschnitten. Nach der zweiten Vorschrift löst man 10—25 Thle. Kampher in 100 Thln. Nitroglycerin, mischt mit 200—400 Thln. Essigsäureamylester, knetet 200 Thle. lösliche Nitrocellulose ein und behandelt wie zuvor. Man sieht also, dass dieses rauchschwache Pulver nichts weiter ist als eine Modification der Kampher-Sprenggelatine. Später mag sich herausgestellt haben, dass der Kampher besonderer Reinigung bedürfe, um gleichmässige Leistungen zu gewährleisten. Gegenwärtig stellt man dieses rauchschwache Pulver aus einer Gelatine von 50 Thln. Nitroglycerin und 50 Thln. Collodiumwolle her. Da die Erzeugung einer Gelatine mit einer so grossen Menge Nitrocellulose direkt nicht möglich ist, so mischt man das Nitroglycerin mit einer genügenden Menge Benzol und überbraust hiermit die Nitrocellulose. Im Uebrigen wird, wie oben angegeben, verfahren. Die Blätter sind dunkelbraun, das Pulver mehr hellbraun, und das Aussehen der Blätter lässt sich am besten mit rohem Kautschuk vergleichen. Zündet man ein solches Pulverblatt an, so brennt es schichtenweise unter Funkensprühen ab.

Mit einem solchen von J. N. HEIDEMANN verbesserten NOBEL-Pulver, welches die Bezeichnung *C*/89 führt (NOBEL hatte sein Pulver Ballistit genannt), sind sowohl bei KRUPP, wie auf dem Grusonwerke ausgedehnte systematische Schiessversuche angestellt worden, welche zu vorzüglichen Ergebnissen geführt haben. Das NOBEL'sche Pulver, welches in Italien für das kleinkalibrige Infanteriegewehr

bei uns für Schnellfeuergeschütze Verwendung gefunden hat, wird in Würfelform hergestellt; diese Würfel haben für Gewehrpulver eine Seitenlänge von 0·8, für Geschützpulver von $1\frac{1}{2}$—10 Millim. Die gelatinirten Nitropulver zeichnen sich, in Folge des Fehlens unverbrennlicher Rückstände, durch eine fast vollkommene Rauchlosigkeit aus. Nach dem Schusse zeigt sich nur etwas Wasserdampf, welcher sich sofort verflüchtigt. Der Verbrennungsrückstand ist ganz minimal, besitzt aber die unangenehme Eigenschaft, zur Rostbildung vermehrten Anlass zu geben, sodass dem Reinigen des Laufes besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist. Bis jetzt ist kein Pulver bekannt, welches ohne Knall verfeuert werden könnte, doch ist der Knall des Nitropulvers schärfer und kürzer als der mehr dröhnende, dumpfe des Schwarzpulvers. Der Rückstoss ist in Folge der langsameren Anfangsverbrennung bei Nitropulvern nicht so heftig wie beim Schwarzpulver, weil sich die Waffe ebenso wie das Geschoss langsamer in Bewegung setzt. Charakteristisch für sämmtliche Nitropulver ist ihre Empfindlichkeit gegen die Art der Zündung. Während fast sämmtliche Nitroverbindungen, frei angezündet, ruhig abbrennen, erleiden dieselben, auch ohne patronirt oder sonstwie eingeschlossen zu sein, einen ausserordentlich vehementen Zerfall in gasförmige Produkte, wenn sie durch eine genügend starke Initialladung von Knallquecksilber zur Entzündung gebracht werden. Dieser Vorgang wird, zum Unterschied von der gewöhnlichen Explosion, als »Detonation« bezeichnet. In der Patrone des Gewehres oder in der Geschützladung ist nun die die Entzündung vermittelnde Knallquecksilbermenge nicht gross genug, und desshalb erfolgt dort auch keine Detonation. Indessen scheint es doch, als ob die Stärke der Knallquecksilberladung im Zündhütchen, wie auch die Art der Zündung und die mehr oder minder dichte Aneinanderlagerung von Zünd- und Treibmittel von Einfluss auf die Wirksamkeit des Pulvers sei.

Der Schwerpunkt bei der Herstellung moderner Treibmittel liegt heute weniger darin, ein völlig neues Pulver zu erfinden, als vielmehr nach jeweiligem Bedarf ein solches Pulver zu combiniren, welches den ballistischen Anforderungen der Waffe, in welcher es verwendet werden soll, vollständig genügt (53).

Dem Vorgange Frankreichs folgend, haben fast alle Staaten für ihre Militärgewehre und zum grossen Theil auch für ihre Geschütze rauchschwache Pulver eingeführt. In England wird ein nach den Angaben von Abel und Dewar hergestelltes Pulver, welches den Namen Cordite führt, benutzt. Es ist von brauner Farbe und hat die Form dünner Fäden von der Länge der Patrone, welche zu einem Bündel vereinigt sind. Die Schweiz hat das Schenker-Amsler'sche Pulver eingeführt. Dasselbe, unter dem Namen P. C. 88 (Pulvercomposition 88) bekannt, liefert im 7·5 Millim. Schmidt-Gewehre bei 2·4 Grm. Ladung eine Anfangsgeschwindigkeit von 615 Metern bei einem Maximal-Gasdruck von nur 1300 Atmosphären. Oesterreich-Ungarn verwendet ein von Major Schwab erfundenes Pulver, welches aus kleinen Körnern von grauschwarzer Farbe besteht. Deutschland besitzt in dem von Generalmajor Küster in Spandau erfundenen Pulver ein gutes Treibmittel. In der nachfolgenden Tabelle (54) sind nach den Angaben von Hauptmann Holzner in den Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens 1890, Heft 3, 4 und 5, die in den einzelnen Ländern zur Einführung gelangten Gewehre, die zugehörige Pulvergattung und die damit erzielte Anfangsgeschwindigkeit zusammengestellt. Es liegt indessen in der Natur der Sache, dass sich seit den Veröffentlichungen Holzner's Veränderungen vollzogen haben, welche in dieser Tabelle keinen Ausdruck finden.

In der Tabelle bedeutet: *RV* Repetirgewehr mit Vorderschafts-Magazin, *RP* Repetirgewehr mit Packetladung, *E* Einzellader, *Rl* rauchschwaches Pulver, *SK* Schwarzpulver in Körnern, V_0 Anfangsgeschwindigkeit an der Laufmündung und V_{25} Anfangsgeschwindigkeit 25 Meter von der Laufmündung gemessen.

Land	Gewehr- System	Caliber in Mgrm.	Geschossgewicht in Grm.	Ladegew. in Grm.	Pulvergattung	Anfangsgeschwindigkeit in Mtr.
Frankreich . . .	LEBEL R. V.	8	15	2·7	*Rl*-Blättchen (VIEILLE)	V_{25} = 610
Portugal . . .	KROPATSCHEK R. V.	8	16	4·5	*Sk* (österr. 1886)	V_{25} = 532
Türkei	MAUSER R. V.	9·5	18·5	4·5	*Sk* (ROTTWEIL, Marke *SGP*)	V_0 = 536
Norwegen . . .	JARMANN R. V.	10·15	21·85	5	*Sk*	V_{25} = 467
Schweden . . .	REMINGTON E.	8	15·5	3·15	*Rl*-Cylinder (Graupulver von SKOGLUND und WALLENBERG)	V_{25} = 586
Oesterreich-Ungarn	MANNLICHER R. P.	8	15·8	2·75	*Rl*-Körner (SCHWAB)	V_0 = 600
Deutschland . .	*M*/88 (MAUSER) R. P.	7·9	14·5	2·5	*Rl*-Blättchen	V_{25} = 620
Italien	VETTERLI-VITALI R. P.	10·35	20	?	*Rl*-Würfel (NOBEL'scher Ballistit)	V_0 = 620
Holland	VITALI-BONMONT R. P.	11	25	5	*Sk*	V_{25} = 440
Schweiz	SCHMIDT R. P.	7·5	14	1·9	*Rl*-Blättchen (SCHENKER-AMSLER, Sohn)	V_{25} = 590
England . . .	LEE-METFORD R. P.	7·7	14	?	*Rl*-Schnüre (ABEL'scher Cordite)	V_0 = 646
Belgien	MAUSER R. P.	7·65	14·2	3	*Rl* (Marke *HP*)	V_{25} = 605
Dänemark . . .	KRAG und JÖRGENSEN R. P.	8	15·4	5	*Sk* (comprimirt nach MADSEN)	V_{25} = 560
Russland . . .	LEBEL	—	—	—	*Rl* (VIEILLE ?)	—
Spanien	REMINGTON E.	11	25	4·75	*Sk* (rheinisch-westphälische Fabriken)	V_0 = 450
Rumänien . . .	SCHMIDT oder MANNLICHER R. P.	—	—	—	*Rl*?	—
Serbien	MAUSER-MILOVANOWICH	10·15	—	—	*Rl* (PANTELIE ?)	—

II. Gruppe der brisanten Sprengstoffe (Schiessbaumwolle, Dynamit u. s. w.)

Im Jahre 1832 hat BRACONNOT (55) gefunden, dass man durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Holzfaser, Stärke und ähnliche Substanzen einen Körper erhalten könne, welcher, ohne Rückstand zu hinterlassen, lebhaft verbrenne; er nannte diesen Körper Xyloidin. 1838 nahm PELOUZE (56) diese Untersuchung wieder auf und fand, dass das Xyloidin sich bei 180° entzünde, aber auch durch Stoss und Schlag zur Explosion gebracht werden könne und empfahl die Anwendung dieser von ihm Pyroxylin genannten Substanz in der Feuerwerkerei. Auch DUMAS erhielt durch Behandlung von Papier und Pappe ein explosives Produkt, welches er mit dem Namen Nitramidin belegte. In weiteren Kreisen legte man diesen Versuchen bis dahin noch keine grössere Bedeutung bei, weil es noch nicht gelungen war, Produkte von gleichmässiger Wirkung und genügender Haltbarkeit herzustellen.

Ein bedeutsamer Fortschritt war es, als es SCHÖNBEIN in Basel im Jahre 1845, und kurz nach ihm auch BÖTTGER in Frankfurt im August 1846 gelang, Baumwolle, ohne dass sie sich äusserlich sichtbar veränderte, durch kurze Behandlung mit Salpetersäure explosive Eigenschaften zu verleihen. In richtiger Würdigung der Bedeutung dieser Erfindung setzte der deutsche Bund am 1. Oktober den beiden Erfindern der Schiessbaumwolle eine Belohnung von 100000 Fl. aus, allerdings mit dem Vorbehalte, dass bei der technischen Prüfung sich die Schiess-Baumwolle in jeder Hinsicht als geeignet bewähre, das Schiesspulver nicht nur vollkommen zu ersetzen, sondern auch noch mehrere Vortheile vor demselben darzubieten (57). Zunächst war die Darstellungsweise der Schiessbaumwolle von den Erfindern, welche sich zwecks praktischer Verwerthung ihrer Erfindung vereinigt hatten, behufs Patentirung geheim gehalten worden. Am 6. und 9. Oktober 1846 veröffentlichte jedoch die Hannover'sche Zeitung eine Zuschrift von Prof. OTTO in Braunschweig, dass es ihm unabhängig von SCHÖNBEIN und BÖTTGER auf Grund der PELOUZE'schen Arbeiten gelungen sei, explodirende Baumwolle herzustellen, welche vollkommen dasselbe wie Schwarzpulver leiste. Es geht aus der Publikation OTTO's hervor, dass er sich der Tragweite dieser Erfindung in vollstem Maasse bewusst war (58).

Die Verwendbarkeit eines Gemisches von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zum Nitriren der Baumwolle ist zwar schon von SCHÖNBEIN und BÖTTGER beobachtet, aber unabhängig von ihnen auch von KARMARSCH und HEEREN in Hannover und von KNOP in Leipzig aufgefunden und zuerst veröffentlicht worden (59). Sie erklären auch bereits die Wirkung der Schwefelsäure dahin, dass dieselbe wasserentziehend wirke. Eine andere Methode des Nitrirens der Baumwolle, durch Eintauchen derselben in ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure ist zuerst von GAUDIN angegeben worden (60). Er constatirte auch zuerst den Unterschied in den Eigenschaften der explosiven Baumwolle je nach der Art ihrer Herstellung, und er sagt, dass verschiedene Pyroxyline existiren, »depuis le produit fusant jusqu'au produit fulminant.« Das erste Produkt bilde sich bei der Einwirkung eines Gemisches von Salpeter und concentrirter Schwefelsäure auf Baumwolle, das letztere wenn ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure angewendet werde. In grossem Maasstabe wurde Schiessbaumwolle erst im Jahre 1853 unter Leitung eines österreichischen Offiziers v. LENK in der Fabrik zu Hirtenberg bei Wien hergestellt, nachdem es diesem gelungen war, ein haltbares und gleichmässige Wirkung besitzendes Produkt zu gewinnen. In neuerer Zeit sind es insbesondere die Versuche des englischen Chemikers ABEL gewesen, welche die Fabrikation der Schiessbaumwolle zu jener Stufe der Vollkommenheit geführt haben, auf welcher dieselbe sich heute befindet.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Schiessbaumwolle.

Obwohl die Schiessbaumwolle seit ihrer Entdeckung vielfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen ist, so hat es doch verhältnissmässig lange gedauert, bis man bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres chemischen Charakters zur Klarheit gelangt ist. Es mag dies seinen Grund darin gehabt haben, dass bei der Verschiedenheit der innegehaltenen Versuchsbedingungen und Darstellungsweisen auch verschiedene Produkte erhalten und untersucht wurden. HADOW (61) hat bereits 1854 nachgewiesen, dass je nach der Concentration des Säuregemisches verschiedene Substitutionsprodukte der Baumwolle er-

halten werden können, welche sich durch den Grad ihrer Explosibilität, sowie durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig, Essigäther und Aether-Alkohol von einander unterscheiden. Er beobachtete auch, dass die Schiessbaumwolle durch Behandlung mit Kaliumsulfhydrat wieder in gewöhnliche Baumwolle rückverwandelt wird. Von grundlegender Bedeutung waren die Untersuchungen BECHAMP's (62), welcher das Verhalten der Schiessbaumwolle zu reducirenden Agentien studirte und nachwies, dass bei der Behandlung mit essigsaurem Eisen Ammoniak gebildet werde, ferner, dass man durch kaustische Alkalien oder Ammoniak die Schiessbaumwolle zu stickstoffärmeren Produkten abbauen kann, wobei der Stickstoff in Form von Salpetersäure austritt. BECHAMP betont ausdrücklich, dass die Schiessbaumwolle sich dem Salpetersäureäthylester und den Nitraten analog verhalte, dass die Möglichkeit, aus dem Nitroprodukt den ursprünglichen Körper wieder zu erhalten, sich beim Salpeteräther, dem Nitroglycerin, dem Nitromannit, Xyloïdin, dem Nitroquerzit und den Nitroverbindungen der Cellulose finde, welche Verbindungen analog den Aethern z. B. dem Essigäther und Verbindungen des Glycerins mit Säuren zu betrachten seien, nicht aber den Nitroverbindungen von der Natur des Nitrobenzins. Für die Cellulose und ihre Salpetersäurederivate schlägt BECHAMP folgende Nomenclatur vor: $C_{24}H_{20}O_{2}$ Cellulose, $C_{24}H_{17}O_{17} \cdot 3NO_5$ Trinitrocellulose, $C_{24}H_{16}O_{16} \cdot 4NO_5 \cdot HO$ Tetranitrocellulose, $C_{24}H_{17}O_{17}5NO_5 \cdot 2HO$ Pentanitrocellulose.

Obwohl die Versuche von BECHAMP keinen Zweifel mehr über die ätherartige Natur der Schiessbaumwolle bestehen liessen, vertrat ABEL 1863 (63) gelegentlich von Mittheilungen über die Fabrikation von Schiessbaumwolle nach v. LENK's Verfahren doch die Ansicht, dass dieser Schiessbaumwolle constant die Zusammensetzung der Trinitrocellulose $C_{12}H_7 3(NO_4)O_{10}$ zukomme, während die Schiessbaumwolle des Handels wechselnde Zusammensetzung habe. Diese Anschauung ABEL's ist lange Zeit die herrschende geblieben; ausserdem fasste man die lösliche Schiessbaumwolle (Collodiumwolle) nach dem Vorgange BECHAMP's als Dinitrocellulose auf, und diese Bezeichnungsweise ist selbst heutzutage noch nicht vollständig aus der Literatur verschwunden.

Genügende Klarheit ist erst durch die Untersuchungen von WOLFRAM (64) und von EDER (65) herbeigeführt worden. Insbesondere der Letztere wies nach, dass die verschiedenen Pyroxyline aufzufassen sind als Nitrate der Cellulose von der allgemeinen Formel $C_{12}H_{20-n}O_{10-n}(O \cdot NO_2)_n$. EDER ist es gelungen, 5 Salpetersäureäther der Cellulose herzustellen und zu untersuchen, vom Hexanitrat bis herab zum Dinitrat; ein Mononitat zu gewinnen war ihm nicht möglich. Das Cellulosehexanitrat ist die eigentliche Schiessbaumwolle, welche in Aether-Alkohol unlöslich ist. Die übrigen 4 Nitrate sind in Aether-Alkohol löslich und werden daher allgemein als Collodionpyroxyline bezeichnet. Bei der Herstellung von Collodiumwolle entstehen, vorausgesetzt, dass die Säuren nicht zu concentrirt und genügend warm sind, immer Cellulosetetra- und Trinitrat nebeneinander und zwar erhält man je nach der Arbeitsweise Produkte, welche vorwiegend Tetra- oder vorwiegend Trinitrat enthalten. Auch die SCHERING'sche Collodionwolle gehört hierher, sie hat nach EDER die Zusammensetzung des Tetranitrates.

Im äusseren Ansehen unterscheidet sich die Schiessbaumwolle nur sehr unbedeutend von gewöhnlicher Baumwolle. Die erstere hat einen schwachen Stich ins Gelbliche, ist specifisch schwerer, fühlt sich härter an und knirscht etwas beim Zusammendrücken. Unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte betrachtet erscheinen die einzelnen Fäden wenig hell, sie zeigen keine oder schwache

Farben, während gewöhnliche Baumwollfäden hell und mit schönem Farbenspiel sich zeigen. In mässiger Wärme gerieben wird die Schiessbaumwolle stark elektrisch. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt schon in der Kälte langsame Zersetzung. Im freien Raume angezündet, verbrennt sie sehr lebhaft mit orangegelber Flamme. Durch Schlag oder Stoss zwischen harten Körpern wird die Schiessbaumwolle zur Detonation gebracht, indessen detonirt hierbei nur selten die ganze Masse, zumeist explodiren nur die direkt vom Schlage getroffenen Massentheilchen, während die nicht getroffenen Fasern unzersetzt herumgeschleudert werden oder verglimmen. Wird Schiessbaumwolle erhitzt, so vollzieht sich die Detonation mit grosser Heftigkeit, unter heller Feuererscheinung, aber meistens ohne Knall, nur von einem Zischen begleitet. Die Schiessbaumwolle kann beliebig lange Temperaturen bis zu 60° ausgesetzt sein, ohne sich zu verändern. Erst weit über 100° beginnt ihre Zersetzung. Bei welcher Temperatur die Detonation erfolgt, ist mit Sicherheit noch nicht festgestellt, und es scheint hierfür auch die Art des Erhitzens von Einfluss zu sein. Bei langsamem Erhitzen detonirt die Schiessbaumwolle jedenfalls nicht unter 130°, gewöhnlich bei etwa 180°, bei raschem Erhitzen liegt die Detonationstemperatur wesentlich höher, etwa bei 250°. Ehe man die Schiesswolle genügend rein darstellen konnte, sind mehrfach sogen. Selbstzersetzungen dieses Produktes, in Folge Erwärmung durch die Sonne oder nach längerem Lagern, beobachtet worden. Dieselben sind mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Verunreinigungen der Schiessbaumwolle (ungenügendes Entfetten der Baumwolle, nicht völlige Entsäuerung des nitrirten Produktes) zurückzuführen und sind bei der nach dem heute üblichen Verfahren hergestellten Schiesswolle nicht mehr vorgekommen. Bei ihrer Anwendung in der Praxis zu Sprengzwecken wird die Schiessbaumwolle meist durch die Explosion anderer Körper zur Detonation gebracht; hierbei ist, im Gegensatz zur Entzündung durch Hitze, keine eigentliche Flamme, sondern nur ein schwacher, bei Tage kaum sichtbarer Schein zu beobachten. Aber nicht alle detonirenden Körper haben die Fähigkeit, die Schiessbaumwolle zur Explosion zu bringen; so hat Abel (66) gefunden, dass ein Quantum comprimirter Schiessbaumwolle, welches durch 0·32 Grm. Knallquecksilber detonirt wurde, durch etwa 20 Grm. Nitroglycerin dazu nicht zu bringen war; auch ein Gemenge von Kaliumchlorat und Kaliumpikrat führten die Explosion der Schiessbaumwolle in freier Luft nicht herbei, selbst wenn von ihnen die 10fache Menge wie von Knallquecksilber angewendet wurde, gleichgültig ob sie in Umhüllungen eingeschlossen waren oder nicht. Diese Verschiedenheit in der Wirkung der die Explosion einleitenden Körper erklärt Abel daraus, dass die bei ihrer Explosion stattfindenden Schwingungen nicht synchron mit denjenigen der explodirenden Schiessbaumwolle sind. Die bei der Explosion solcher Körper entstehenden Schwingungen haben anderen Charakter als diejenigen der Schiessbaumwolle. Soll die Explosion der Schiessbaumwolle bewirkt werden, so muss die Menge der die Explosion verursachenden Substanzen vermehrt und dadurch ihre Wirkung erhöht werden. Hieraus erklärt es sich auch, dass selbst bedeutende Mengen explodirenden Nitroglycerins die Explosion der Schiessbaumwolle nicht bewirken, während umgekehrt durch explodirende Schiessbaumwolle Nitroglycerin leicht zur Detonation gebracht werden kann. Die Wirkung detonirender Stoffe auf die Schiessbaumwolle hängt ferner ab von der Explosionstemperatur; manche explodiren bei niedrigerer, andere bei höherer Temperatur als Schiessbaumwolle. Zu den letzteren gehört das Schiesspulver und deshalb kann auf Schiesspulver liegende Schiessbaumwolle

zur Detonation gebracht werden, ohne dass sich das Pulver entzündet. Befeuchtet man Schiessbaumwolle mit leicht endzündlichen Flüssigkeiten wie Aether, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, so gelingt es nach BLEEKRODE (67) nicht, die Schiessbaumwolle zur Explosion zu bringen; die Flüssigkeiten entzünden sich wohl, aber die Schiessbaumwolle verbrennt nur langsam und unvollkommen, was nach ABEL damit zu erklären ist, dass in Folge des Entweichens der Gase eine fortwährende Wärmeentziehung bewirkt wird, welche die Schiessbaumwolle nicht die zu ihrer Explosion nöthige Temperatur erreichen lässt.

Während die sich bei der Verbrennung des Schiesspulvers abspielenden Vorgänge genau untersucht und hinreichend erklärt erscheinen, sind die Angaben über die chemischen Umsetzungen bei der Explosion der Schiessbaumwolle sehr dürftig.

Die älteren Untersuchungen von HECKER und SCHMIDT, sowie von TESCHENMACHER und PORRET (68) über die Zusammensetzung des bei der Explosion der Schiessbaumwolle sich bildenden Gasgemisches haben nur untergeordnete Bedeutung, weil die Verpuffung im Vacuum vorgenommen wurde, also unter Verhältnissen, welche der Detonation der Schiessbaumwolle in Wirklichkeit nicht entsprechen; ausserdem weichen die Versuchsergebnisse wesentlich von denen späterer Beobachter ab. Sehr eingehend hat sich v. KAROLYI (69) mit den Verbrennungsprodukten der Schiessbaumwolle beschäftigt. Er untersuchte sowohl das Gasgemisch, welches sich bildet, wenn die Schiessbaumwolle im Vacuum verbrennt, wie auch dasjenige, welches bei der Detonation der Schiessbaumwolle in abgeschlossenem Raume sich bildet. Beim ersten Versuche wurden 15 bis 20 Milligrm. Schiessbaumwolle in der TORRICELLI'schen Leere verpufft, beim zweiten Versuch wurden 10 Grm. Schiessbaumwolle in einen kleinen eisernen Cylinder luftdicht eingeschlossen und die Explosion in einer luftleer gemachten Bombe von 5216 Cbcm. Inhalt bewirkt. Die Resultate der Analysen sind auf 0° und 760 Millim. Druck umgerechnet die folgenden:

	im Vacuum verbrannt	unter Druck explodirt
Kohlenoxyd	28·55	28·95
Kohlensäure	19·11	20·82
Methan	11·17	7·42
Stickoxyd	8·83	—
Stickstoff	8·56	12·67
Wasserdampf	21·93	25·34
Wasserstoff	—	3·16
	98·15	98·18

Das in diesen Analysen Fehlende kommt auf unverbrannten Kohlenstoff. Die von v. KAROLYI zu seinen Versuchen benutzte Schiessbaumwolle entsprach der Formel $C_{24}H_{17}N_5O_{38}$ oder, in unsere jetzige Schreibweise übersetzt, $C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_9$. (Wie ersichtlich, ist in dieser Formel der Gehalt an Sauerstoff nicht richtig). Er zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass die Verbrennungsgase in beiden Fällen durch ihren hohen Gehalt an Kohlenoxyd ausgezeichnet sind, sowie dass das im Vacuum entstandene Gasgemisch eine bedeutende Menge Stickoxyd enthält, während in dem unter Druck gebildeten Gasgemisch kein Stickoxyd vorhanden, wohl aber eine Zunahme des Gehaltes an Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf, sowie das Auftreten freien Wasserstoffs zu beobachten ist. Diese Beobachtungen sind für die Verwendung der Schiessbaumwolle zu Sprengzwecken, namentlich in Bergwerken, von Wichtigkeit.

In neuerer Zeit haben VIEILLE und SARRAU (70) sich gleichfalls mit der Untersuchung der Verbrennungsprodukte der Schiessbaumwolle befasst. Sie benutzten eine Schiessbaumwolle, der sie die Formel $C_{48}H_{18}(NO_5, HO_{11})O_{18}$ oder nach heutiger Schreibart $C_{12}H_{14\cdot5}(NO_2)_{5\cdot5}O_{10}$. Diese Baumwolle ist also nicht vollständig zum Hexanitrat nitrirt. Die Explosion wurde bei verschiedener Ladungsdichtigkeit durchgeführt, d. h. der Explosivstoff füllte bei den einzelnen Versuchen verschieden grosse Bruchtheile des Laderaumes aus. Wie nach den Versuchen von v. KAROLYI nicht anders zu erwarten, zeigten die Verbrennungsprodukte unter diesen Umständen wechselnde Zusammensetzung, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Ladungsdichtigkeit		9·01	0·023	0·2	0·3
Entwickeltes Gasgemisch in Cbcm. pro 1 Grm. reducirt auf Normalvolum		658·3	670·8	682·4	?
Zusammensetzung des Gasgemisches in Volum-Procenten	CO	49·3	43·3	37·6	34·7
	CO_2	21·7	24·6	27·7	30·6
	H_2	12·7	17·2	18·4	17·4
	N_2	16·3	15·9	15·7	15·6
	CH_4	0·0	Spur	0·6	1·6

Hieraus wird gefolgert, dass die Menge des Wasserstoffs und der Kohlensäure mit der Ladungsdichtigkeit wächst, diejenige des Kohlenoxyds dagegen abnimmt. Bei blossem Abbrennen der Schiessbaumwolle wurde, wie schon von v. KAROLYI, das Auftreten beträchtlicher Mengen Stickoxyd beobachtet.

Die je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zusammensetzung der Explosionsprodukte lässt es überflüssig erscheinen, den Zersetzungsvorgang bei der Explosion der Schiessbaumwolle durch eine chemische Umsetzungsgleichung ausdrücken zu wollen. Indessen mag darauf hingewiesen werden, dass von BERTHELOT (71), welcher die VIEILLE-SARRAU'schen Versuche seinen Betrachtungen zu Grunde legt, für jeden einzelnen Versuch eine chemische Gleichung aufgestellt worden ist.

Die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge fanden VIEILLE und SARRAU zu 1071 W. E. (Wasser flüssig) für 1 Kgrm. der Schiessbaumwolle von oben angegebener Zusammensetzung. Die aus der Menge und Beschaffenheit der Bestandteile des Gasgemisches und der Verbrennungswärme, welche für 1 Kgrm. 2302 W. E. (Wasser flüssig) bezw. 2177 W. E. (Wasser gasförmig) beträgt, kommen den experimentell gefundenen sehr nahe. Demnach ergiebt sich die Arbeitsleistung für 1 Kgrm. explodirender Baumwolle zu rund 450000 Kgrm.-Meter. Auf Grund der VIEILLE-SARRAU'schen Versuche hat BERTHELOT (72) berechnet, dass der der Ladungsdichtigkeit 1, also bei vollständiger Ausfüllung des Laderaums durch den Explosivstoff, entsprechende Explosionsdruck 10000 Atmosphären beträgt, gegenüber dem aus den Zersetzungsprodukten berechneten theoretischen Druck von 16400—16750 Atmosphären. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion von gepulverter und comprimirter Schiessbaumwolle fand SÉBERT (73) in langen Bleiröhren zu 5000—7000 Metersecunden. Bei der Bildung der Schiessbaumwolle aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1·50 und Baumwolle werden nach BERTHELOT (74) 11·4 W. E. für je ein Grammmolekül (63 Grm.) fixirter Salpetersäure frei.

Fabrikation der Schiessbaumwolle.

Die Methode zur Darstellung von Schiessbaumwolle nach General v. LENK, wie sie in der Fabrik zu Hirtenberg ausgeübt worden ist, darf auch heute noch als typisch für die Schiesswollefabrikation überhanpt angesehen werden, wenn dieselbe auch selbstredend verschiedene Abänderungen in den Details der Ausführung und in der Apparatur erfahren hat. Sie soll hier nach dem amerikanischen Patente vom Jahre 1864 mitgetheilt werden (75): Die Baumwolle wird zu lose gezwirntem Garn von hinreichender Stärke gesponnen, um sie leicht handhaben zu können, dann in einer Potasche- oder Sodalösung zur Entfernung aller fettigen Substanzen ausgekocht, hierauf an der Luft und schliesslich bei 38° getrocknet. Ferner bereitet man sich eine Mischung, welche 1 Gew.-Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·48—1·50 und 3 Gew.-Thle. engl. Schwefelsäure von 66° Bé. enthält. Das völlig abgekühlte Säuregemisch wird in einen aus 3 Abtheilungen bestehenden Apparat gebracht; in der ersten Abtheilung befindet sich das vorräthige Säuregemisch, in der zweiten wird die Baumwolle eingetaucht und in die dritte Abtheilung gelangt die Baumwolle nach dem Eintauchen. Man taucht die Baumwolle in dem Apparate in Bündeln von 3 Unzen in ein Bad von 60 Pfund Säuregemisch, drückt sie schwach aus und legt sie dann in der dritten Abtheilung des Apparates abermals in das Säuregemisch in solcher Menge, dass auf 1 Pfund Baumwolle 10½ Pfund Säuregemisch kommen. In diesem zweiten Bade bleibt die Baumwolle 48 Stunden, wobei Concentration und Temperatur des Bades stets gleichmässig erhalten werden müssen. Dann wird die Baumwolle ausgedrückt, in einer Centrifuge ausgeschleudert und schliesslich in fliessendem Wasser durch mindestens 14 Tage ausgewaschen, um die letzten Antheile Säure sicher zu entfernen. Die getrocknete Schiessbaumwolle wird dann mit einer Lösung von Natron-Wasserglas vom spec. Gew. 1·09 behandelt und hierauf mehrere Tage der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt. Hierdurch soll die Schiessbaumwolle beständiger und weniger rasch explodirend gemacht werden. Schliesslich wird sie nochmals gewaschen und getrocknet.

Als in Oesterreich die Fabrikation der Schiessbaumwolle in Folge der Explosion eines Magazins eingestellt wurde, verpflanzte man diese Industrie vor etwa 30 Jahren nach England, woselbst eine Reihe von Schiessbaumwollfabriken entstanden. Die ältesten Etablissements dieser Art sind diejenigen von Stowmarket uud Waltham-Abbey, welche nach verbesserter v. LENK'scher Methode und ziemlich ähnlich dem bei der Nitroglycerin-Gewinnung üblichen Verfahren arbeiten. Nach GUTTMANN's Mittheilungen (76) verwendet man als Rohmaterial Abfälle von versponnenem Baumwollengarn, welche schon in den Spinnnereien von allen der rohen Baumwolle anhaftenden Unreinigkeiten befreit wurden; indessen ist eine Reinigung der Baumwolle von Nägeln, Eisentheilen und dergl., welche von Hand geschieht, erforderlich. Alsdann wird die Baumwolle in einem Reisswolfe, dessen Walzen mit groben Stacheln versehen sind, behandelt, wodurch man die Baumwolle auflockert. In Stowmarket wird diese aufgelockerte Baumwolle in mit Dampfmantel umgebenen Eisencylindern, in welchen man Luftverdünnung hergestellt hat, getrocknet. In Waltham-Abbey benutzt man Trockenmaschinen von ähnlicher Construktion, wie diejenigen von Norton oder Semper (77). In einem hohen Eisenkasten befindet sich eine Reihe endloser Tücher übereinander, von welchen das untere immer etwa um 20 Centim. gegen das obere vorsteht. Dieselben werden abwechselnd in verschiedener Richtung durch ausserhalb ange-

brachte Riemenscheiben bewegt, so dass die Baumwollenschicht vom obersten Tuch auf das zweite, von diesem auf das dritte u. s. w. abfällt. Zwischen den Tüchern sind eiserne Doppelböden, in welche Dampfrohre münden. Ein Gebläse treibt entgegen der Bewegungsrichtung der Tücher frische Luft; die getrocknete Baumwolle lässt man in Blechgefässen abkühlen. Zur Nitrirung verwendet man höchst concentrirte Salpetersäure von 1·516 und eben solche Schwefelsäure von 1·842 spec. Gewicht. Die Säuren werden im Verhältniss von 1:3 in ein grosses, cylindrisches Standgefäss aus Gusseisen gegeben, worin sie durch eine eiserne, mit Armen versehene Welle gut durchmischt werden. Aus diesem Mischgefäss läuft die Säure in tiefer stehende, mit Deckeln verschlossene gusseiserne Bottiche, worin sie bis zum Gebrauch aufbewahrt wird. Die Bottiche, welche conischen Boden mit Abflusshahn haben, stehen durch eine gemeinsame Rohrleitung mit dem Nitrirraum in Verbindung. Die Nitrirung wird in viereckigen, gusseisernen Nitrirgefässen vorgenommen, welche durch fliessendes Wasser fortwährend gekühlt werden. An dem rückwärtigen Theile dieser Nitrirgefässe befindet sich ein Rost. Es wird stets mit grossem Säureüberschuss, etwa der 20fachen Menge, auf einmal mit ungefähr 150 engl. Pfund Säuregemisch gearbeitet, die Baumwolle in der Menge von etwa 1 Pfund eingetragen, mit einer eisernen Gabel umgerührt und nach beendigter Nitrirung mit dieser Gabel auf dem Roste ausgedrückt. Da die Baumwolle, trotz des Ausdrückens, noch das 11fache ihres Gewichtes an Säuregemisch aufgesaugt bezw. zu ihrer Nitrirung verbraucht hat, so wird jeweils ungefähr die gleiche Menge in das Nitrirgefäss nachgegossen. Nach 20 Beschickungen wird gewöhnlich das ganze Säurebad erneuert. Zur Schiesswollefabrikation wird sonach ein viel grösseres Säurequantum verbraucht als zur Darstellung von Nitroglycerin (11 Thle. gegen etwa 7). Der Grund hiervon liegt in der voluminösen Beschaffenheit der Baumwolle, welche grosse Flüssigkeitsmengen zu ihrer vollständigen Benetzung gebraucht und auch nach dem Ausdrücken ein bedeutendes Säurevolumen aufgesaugt zurückhält. Trotz dieses bedeutenden Säureverbrauches bedarf es einer sehr sorgfältigen Behandlung, um nicht niedriger oder gar nicht nitrirte Theile in der Baumwolle zu erhalten. Um dies zu verhüten, giebt man die nitrirte Baumwolle in kleine Steinzeugtöpfe, welche in einem von kaltem Wasser durchströmten Behälter zur Nachnitrirung und Abkühlung längere Zeit stehen bleiben. In Waltham-Abbey bringt man die nitrirte Baumwolle zum Abschleudern auf Centrifugen; hierauf wird sie in einem grossen Bottich, in welchem sich ein Schaufelrad dreht, ausgewaschen und dann zum zweiten Male centrifugirt. Sie wird dann in anderen Bottichen mit warmem Wasser, welchem Soda, Kalk oder Schlemmkreide zugesetzt ist, um die letzten Spuren von Säure zu neutralisiren, gebracht. Von hier gelangt die Schiessbaumwolle in Holländer, wie sie in Papierfabriken im Gebrauche stehen, wo die stark verfilzte Masse zerrissen und in einen feinen Brei verwandelt wird. Die im Holländer zurückgehaltene Baumwolle wird nun zum letzten Male gründlich ausgewaschen und ausgeschleudert. Die jetzt fertige, aber nasse Schiessbaumwolle wird in Sammelgefässen aufbewahrt. In Stowmarket wird die nitrirte Wolle in hölzernen Bottichen mit perforirtem Boden durch fliessendes Wasser ausgewaschen und nach dem Ausschleudern zwecks Entfernung der letzten Säureantheile mit kochendem Wasser behandelt. Man umgeht auf diese Weise die Anwendung von Soda und Kalk, welche Substanzen man für gefährlich hält, weil sie eine theilweise Zersetzung der Schiessbaumwolle verursachen können.

Die Ausbeute an Schiessbaumwolle bleibt bei richtig geleiteter Herstellung nicht weit hinter der theoretischen zurück, auf 100 Thle. Baumwolle werden 155—176 Thle. Schiessbaumwolle erhalten.

Comprimirte Schiessbaumwolle.

Früher verwendete man die Schiessbaumwolle stets in losem, faserigem oder wolligem Zustande oder wohl auch gesponnen und als Flechten oder Bänder in Patronen. In solcher Form erwies sich die Schiessbaumwolle zwar schon bedeutend explosiver als das Schwarzpulver, doch zeigte sie nicht die brisanten Eigenschaften, welche sie dem Dynamit an die Seite gestellt hätten. Es ist das Verdienst ABEL's (78), schon im Jahre 1865 ein Verfahren angegeben zu haben, welches die Erzeugung eines äusserst brisanten Schiesswollepräparates gestattet. Man erreicht dies durch möglichst weit durchgeführte Zerkleinerung der einzelnen Fasern und durch äusserst starkes Zusammenpressen des zerkleinerten Materials. Nach den Angaben GUTTMANN's (l. c.) wird die im Holländer möglichst zerkleinerte Schiessbaumwolle zur Erzeugung von Patronen in der Fabrik von Stowmarket zuerst einer Vorpressung unterworfen. An einer Wand ist eine Reihe von Röhren aus Zinkblech mit Trichteraufsatz angebracht, in denen ein hölzerner Kolben durch einen gleichfalls an der Wand befestigten Hebel bewegt werden kann; ein hölzernes Bodenstück ist der Röhre mittelst Gelenkverschluss entgegenstellt. Aus diesen Vorpressen kommt die Schiessbaumwolle schon in Form von Patronen, welche indessen noch bedeutende Mengen Wasser enthalten. Zum Nachpressen dienen kleine, liegende, auf Steinfundamenten befestigte hydraulische Pressen. Das Formstück kann mit Zahnstange und Kurbel auf zwei Schienen herausgezogen werden; in die Löcher des Formstückes (etwa 20) werden die Patronen von Hand eingesetzt, das Formstück zurückgeschoben und nun gepresst. In Waltham-Abbey steht auf hohem Gestell ein eiserner Behälter, in welchen die Schiessbaumwolle mit Hilfe eines Saugers gehoben wird; von hier aus gelangt der Schiessbaumwollbrei in kleinen Portionen zunächst in einen kleinen Eisencylinder und wird aus diesem durch einen Kautschukschlauch in die Hohlräume des Formstückes einer kleinen hydraulischen Presse geleitet, wo ein Theil des Wassers ausgedrückt wird. Auf einem Schienengeleise von etwa 5 Meter Länge, welches in etwa 1·4 Meter Höhe um den Behälter herumführt, wird das mit Rädern versehene Formstück zu einer zweiten hydraulischen Presse gefahren und endgültig zu Patronen oder in Ziegelform gepresst. Der Druck in den hydraulischen Pressen wird bis auf 600 Atmosphären gesteigert. Für Zwecke des Bergbaus wird die Schiesswolle trocken verwendet. In der Fabrik von Stowmarket nimmt man das Trocknen in kleinen Hütten aus verzinktem Wellblech mit Hilfe erwärmter Luft vor. In Waltham-Abbey wird die für Kriegszwecke bestimmte Schiessbaumwolle, ausser in Patronen, auch in Form von Ziegeln hergestellt, welch' letztere in vertiefter Schrift die Angabe des Gewichts und den Trockenstempel der Fabrik tragen. Jeder dieser Ziegel hat in der Diagonalrichtung zwei runde Bohrungen von etwa 5 Centim. Durchmesser. Diese Ziegel werden in nassem Zustande mit etwa 20% Wassergehalt versendet und auch so verbraucht. Um sie zur Explosion zu bringen, werden in die Bohrungen zwei Initialladungen, bestehend aus trockenen Schiessbaumwollpatronen, gesetzt und mit Kapsel und Zündschnur detonirt. Die Schiessbaumwolle wird stets in feuchtem Zustand aufbewahrt und versandt. Zum Zweck der Lagerung werden reihenweise Gruben ausgehoben und in dieselben hölzerne Kasten eingelassen, deren Boden mittelst

Flaschenzug in die Höhe gehoben werden kann. In diese Behälter kommen die Kisten mit der feuchten Schiessbaumwolle, nur lose bedeckt. Der Behälter wird mit einer Blechhaube verschlossen. Ein anderes Verfahren zur Herstellung gepresster Schiessbaumwolle ist MAXIM (78a) patentirt worden. Die zerkleinerte, gewaschene und getrocknete Schiessbaumwolle wird in einen luftleer gepumpten Cylinder gebracht. Nun werden Dämpfe von Aceton, Essigäther oder einem anderen Lösungsmittel eingeleitet, und dadurch die Schiessbaumwolle gelöst. Alsdann wird sie in dem Cylinder einer Pressung unterworfen, welche stärker ist als der Druck, welchem die Schiessbaumwolle in einer Feuerwaffe ausgesetzt ist und endlich aus einem feinen Mundstück des Cylinders in Form eines dünnen Stranges herausgepresst. Der Strang wird in Stücke von geeigneter Form zerschnitten.

Das MAXIM'sche Verfahren bietet eigentlich nichts Neues, es stützt sich vollständig auf Beobachtungen, welche schon von ABEL (l. c.) gemacht worden sind.

In trockenem Zustande sind die Sprengkörper, welche aus comprimirter Schiessbaumwolle hergestellt werden, in ihrem Aeusseren weisser Pappe nicht unähnlich, sie zeigen, mehr oder weniger deutlich erkennbar, schiefriges Gefüge, lassen sich im Sinne desselben spalten und fasern an den Endflächen leicht ab. Sie besitzen ein spec. Gew. von 1—1·2 und sind durch Knallsatzladungen von 1 Grm. sicher zur Detonation zu bringen. Die Körper können beliebig lange Temperaturen bis 60° ausgesetzt sein, ohne dass Zersetzungserscheinungen bemerkbar wären; erst bei Temperaturen weit über 100° tritt Zersetzung ein, und diese kann sich schliesslich bis zu lebhaftem Abbrennen des Körpers steigern. Gegen Stoss und Schlag ist comprimirte Schiessbaumwolle nur sehr wenig empfindlich; selbst ein einschlagendes Geschoss bewirkt keine Explosion, sondern höchstens Entzündung. Dasselbe tritt ein, wenn Körper aus comprimirter Schiessbaumwolle auf rauher Fläche starker Reibung ausgesetzt sind. Im eingeschlossenen Raume zur Entzündung (aber nicht zur Detonation) gebracht, äussert der Sprengstoff dieselben Eigenschaften wie Pulver, jedoch besitzt eine solche Explosion bei weitem nicht die Brisanz, wie wenn die Detonation der Schiessbaumwolle durch Knallsatzladungen (Sprengkapseln) hervorgerufen wird. Werden Körper aus trockener Schiesswolle in Wasser gelegt, so nehmen sie bis zu 25 $\%$ Feuchtigkeit auf, ihre Farbe geht ins Hellgraue über und sie verlieren vollständig die Eigenschaft, bei noch so starkem Impulse zu explodiren. Bei rund 15 $\%$ Wassergehalt sind sie gegen die Einwirkung eines explodirenden Zündhütchens noch völlig unempfindlich, können aber durch Einschaltung einer aus trockener Schiessbaumwolle bestehenden Patrone sicher zur Detonation gebracht werden. Nasse Schiessbaumwolle lässt sich selbst durch hohe Temperaturen niemals zum Abbrennen, wohl aber zur chemischen Zersetzung bringen. Letztere kann aber durch Kühlung mit kaltem Wasser jederzeit inhibirt werden.

Nicht nur durch Wassergehalt, sondern auch durch Imprägnirung mit indifferenten Stoffen kann die Schiessbaumwolle unempfindlich gemacht werden. Hierzu eignet sich besonders das Paraffin. Die mit ihm imprägnirten Sprengkörper haben hellbraune Farbe, seifenartiges Aussehen nnd brennen, mit einer Flamme entzündet, ruhig und langsam ab. Die Imprägnirung mit Paraffin wird zuweilen nur theilweise und derart durchgeführt, dass man das Paraffin nur in die äussersten Schichten des Sprengkörpers eindringen lässt, um die Schiessbaumwolle im Innern lufttrocken und durch Sprengkapseln detonirbar zu erhalten. Solche Patronen sind mit einer mit Papier verdeckten Ausbohrung versehen, in welche die Sprengkapsel eingesetzt wird.

Nitrircentrifugen.

In neuerer Zeit hat man versucht, den Nitrirungsprocess für die Cellulose einfacher und weniger kostspielig zu gestalten, indem man denselben in Apparaten vornimmt, welche Combinationen des Nitrirgefässes mit der Centrifuge darstellen und desshalb kurzweg als Nitrircentrifugen bezeichnet werden. Solche Apparate sind der Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengiesserei in Magdeburg (79) und SELWIG und LANGE in Braunschweig (80) patentirt worden. Letztgenannter Apparat besteht im Wesentlichen aus einer Centrifuge mit perforirter Trommel. Die Nitrirsäure befindet sich im Mantel der Centrifuge, welcher die Trommel in möglichst geringem Abstande umgiebt. Das Innere des Mantels communicirt mit dem Innern der Trommel durch die Löcher in der Wand der letzteren, so dass die Nitrirsäure auch die Trommel anfüllt. Charakteristisch für diese Centrifuge ist, dass der Säurebehälter, wie bei einem gewöhnlichen Nitrirapparate, feststeht, und die gelochte Schleudertrommel, in welcher sich die Baumwolle befindet, in demselben sich drehen kann. Der Mantel der Centrifuge ist also gleichzeitig Säurebehälter und Nitrirgefäss, und zwar ist in geeigneter Weise Vorsorge getroffen, dass sowohl vor wie während des Nitrirens erwärmt oder gekühlt werden kann. Ueber dem Apparate ist ein mit einem Exhaustor in Verbindung stehender Dunstfang angeordnet, welcher die Säuredämpfe fortführt. Man lässt in den Apparat zuerst die nöthige Menge Säuregemisch einlaufen und trägt dann den zu nitrirenden Stoff in die Trommel ein. Nach Beendigung der Nitrirung öffnet man einen am Boden des Centrifugenmantels befindlichen Hahn und lässt die Säure abfliessen. Dann setzt man die Centrifuge in Thätigkeit und schleudert die anhängende Säure ab. Man bringt die Centrifuge wieder zum Stillstand, nimmt den nitrirten Stoff heraus und verarbeitet denselben in der früher angegebenen Weise. Die SELWIG-LANGE'sche Nitrircentrifuge besitzt eine Trommel von 800 Millim. Durchmesser und 315 Millim. lichter Höhe, welche bei rund 130 Liter Inhalt 5—6 Kilogrm. Baumwolle fasst. In diesem Apparate können täglich etwa 66 Kilogrm. Baumwolle verarbeitet werden, woraus, je nach der Intensität der Nitrirung, 93—112 Kilogrm. Schiessbaumwolle zu erzielen sind (81).

Anwendung der Schiessbaumwolle.

Die Schiessbaumwolle findet ihre Hauptanwendung in der Sprengtechnik für militärische Zwecke. Ihrer Verwendung in der Montan-Industrie stehen einerseits die relativ hohen Gestehungskosten der comprimirten Schiessbaumwolle, im Vergleich zu Dynamit und ähnlichen Sprengstoffen, und andererseits die Thatsache hemmend entgegen, dass sie bei ihrer Detonation in Folge ihres ungenügenden Sauerstoffgehaltes ein an Kohlenoxyd reiches Gasgemisch liefert. Indessen führte der Wunsch, einen so ungefährlich zu handhabenden Sprengstoff der Industrie nutzbar zu machen, dazu, durch Beimischung ungefährlicher Substanzen wie Salpeter und Bariumnitrat zur Schiessbaumwolle, diese wohlfeiler zu machen und ihre vollkommene Verbrennung zu bewerkstelligen, ohne aber die Wirkung wesentlich herabzusetzen. Diesem Bestreben verdanken die sogen. Industrie- oder Bergwerks-Patronen ihre Entstehung. So enthält z. B. die Bergwerkspatrone von DÜREN 52·5 Thle. Schiessbaumwolle und 47·5 Thle. Baryumnitrat; ebenso der »Tonite« der Cotton powder Company. Zu letzterem Sprengstoff wird übrigens eine Schiessbaumwolle verwendet, welche nicht im Holländer zerrissen, sondern in eigenthümlicher Weise zu einem nicht verfilz-

baren Staube zerstampft wird, welchen man in nassem Zustande mit dem Nitrate mischt. Die Mischung presst man zu einem Kuchen und körnt sie wie Schiesspulver. In die gleiche Gruppe gehört auch der unter dem Namen »Potentite« in den Handel gebrachte, aus Schiessbaumwolle und Kalisalpeter combinirte Sprengstoff.

Nitrolignose.

Als Ersatz für Baumwolle hat man zum Zweck der Herstellung von Sprengstoffen eine ganze Reihe anderer Körper vorgeschlagen und es scheint, wie wenn hauptsächlich die Stärke und die aus Holz hergestellte Cellulose berufen wären, insbesondere bei der Herstellung rauchschwacher Pulver der Baumwolle erfolgreiche Concurrenz zu machen. Die Versuche, aus Zellstoff nitrirte Produkte herzustellen, datiren schon ziemlich lange zurück, doch scheiterte die allgemeine Verwendung der Cellulose immer daran, dass selbst der gebleichte Stoff noch Substanzen enthielt, welche die Haltbarkeit der Nitrocellulose in Frage stellten. Auch ist es nicht leicht, den Zellstoff im Grossen in solcher Form zu beschaffen, dass gleichmässiges Durchnitriren und nachheriges vollständiges Auswaschen möglich ist. Insbesondere bereitet die letztere Manipulation Schwierigkeiten, weil die Cellulosefaser ein Röhrchen bildet, aus dem sich die letzten Antheile Säure viel schwerer entfernen lassen, als aus der Baumwollfaser. Neuerdings stellt jedoch die Zellstoff-Fabrik WALDHOF bei Mannheim Cellulose-Wolle zu Nitrirungszwecken nach ihrem patentirten Verfahren (81a) dar und es scheint auch v. FÖRSTER in Berlin gelungen zu sein, aus dieser Nitrocellulose brauchbares rauchschwaches Pulver herzustellen. Unter dem Namen Nitrolignose wird feinzertheilte, nitrirte Holzfaser schon einige Zeit als Sprengstoff verwendet. Die Nitrolignose erhält, ähnlich wie die Schiessbaumwolle, bei der Anfertigung von Industriepatronen vor der Comprimirung einen Zusatz von Nitraten. Die Nitrolignose sieht grobkörniger, gelbgrauer Papiermasse ähnlich, und die aus ihr hergestellten Patronen besitzen fast ganz das Aussehen von Industriepatronen, nur ist der Stoff ein wenig dunkler gefärbt und zeigt keine schieferige Struktur. Gegen mechanische Einflüsse, sowie gegen erhöhte Temperatur verhält sich die Nitrolignose gerade so wie trockene Schiessbaumwolle.

Collodiumwolle.

Ueber die Collodiumwolle ist das Wichtigste bereits gelegentlich der Besprechung der rauchschwachen Pulver gesagt worden, und es wird auf dieselbe nochmals bei dem Abschnitt »Sprenggelatine« zurückzukommen sein. Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich die Collodiumwolle durch ihre Löslichkeit in Aether-Alkohol, Essigäther u. s. w. von der eigentlichen Schiessbaumwolle und ist als niedrigere Nitrirungsstufe der Cellulose (Tri- und Tetranitrocellulose) zu betrachten. Die Bereitungsweise ist derjenigen der Schiessbaumwolle völlig conform, nur verwendet man zur Nitrirung eine schwächere Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure.

Nitroglycerin, Dynamit.

Das Nitroglycerin (Sprengöl) wurde im Jahre 1847 von A. SOMBRERO im PELOUZE'schen Laboratorium entdeckt und wegen seiner Eigenschaft, bei plötzlich erhöhter Temperatur zu explodiren, Pyroglycerin genannt. Seine Explosionsfähigkeit blieb aber lange unberücksichtigt und wurde für technische Zwecke auch dann noch nicht nutzbar gemacht, als die Schiessbaumwolle längst bekannt

und als Ersatz für Schiesspulver versucht worden war. Erst im Jahre 1864 gelang es ALFRED NOBEL (82), eine einfache und relativ gefahrlose Darstellungsweise des Nitroglycerins aufzufinden und zweckmässige Vorschläge zu seiner Verwendung als Sprengmittel zu machen.

Im Wesentlichen wird das Nitroglycerin auch heute noch nach der Angabe SOMBRERO's hergestellt; die Verschiedenheiten in der Fabrikationsweise erstrecken sich lediglich auf die für die Herstellung in grossen Mengen nöthigen Vorsichtsmaassregeln, sowie auf Umgestaltungen in der Apparatur.

Nach SOMBRERO trägt man ½ Vol. syrupdickes Glycerin unter Abkühlung in eine erkaltete Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·831 und 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·525 ein und giesst nach Ausscheidung einer öligen Schicht in das 15—20 fache Volumen kaltes Wasser. Das gebildete Nitroglycerin setzt sich zu Boden, wird durch wiederholtes Waschen mit Wasser von Säure und unverändertem Glycerin befreit und schliesslich im luftverdünnten Raum getrocknet.

Eine genaue Beschreibung des, damals allerdings noch ziemlich rohen, Verfahrens zur Herstellung von Nitroglycerin, wie es in einer Fabrik des Continents, welche täglich bis zu 5000 Pfund producirte, üblich war, giebt F. CAPITAINE (83). Als Rohmaterialien wurden verwendet gewöhnliche englische Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure von 45—48° BÉ., welche in der Fabrik selbst aus Chilisalpeter hergestellt, stark roth und reich an Untersalpetersäure, sowie ziemlich chlorhaltig war; ferner unreines Rohglycerin, dunkelgefärbt, von 30—32° BÉ. Die Benutzung Nordhäuser Schwefelsäure erwies sich als unzweckmässig, da bei ihrer Verwendung eine wesentliche Mehrausbeute an Nitroglycerin nicht erzielt wurde. Die Mischung der Säuren wurde in gusseisernen Kesseln vorgenommen, deren jeder 3900 Pfund Gemisch, bestehend aus ⅓ Salpetersäure und ⅔ Schwefelsäure, aufnahm. Nachdem sich die Säure durch einen Tag abgekühlt hatte, wurde die angegebene Menge in den sogenannten Nitrirapparat übergeführt. Derselbe besteht aus einem hölzernen, mit Blei ausgefütterten Bottich, in welchem zwei Bleischlangen, durch welche das Kühlwasser fliesst, liegen, und welcher mit einer Rührvorrichtung versehen ist. Die Temperatur des Kühlwassers betrug 6—8°, sodass die Temperatur im Bottich auf 14—16° erhalten werden konnte. Nachdem der Rührer in Bewegung gesetzt war, liess man das Glycerin in der Menge von 630 Pfund in etwa daumendickem Strahl in die Säure einfliessen. Die Temperatur erhöht sich sofort, doch wird der Zufluss des Glycerins so geregelt, dass die Temperatur 18° nicht übersteigt. Das Einfliessen des Glycerins erfordert ½—2½ Stunden, je nach der Lufttemperatur und derjenigen des Kühlwassers. Verläuft die Operation normal, so darf das Thermometer nur geringe Schwankungen zeigen. Die Nitrirung, welche augenblicklich verläuft, wird als beendet angesehen, sowie alles Glycerin zugegeben ist. Das Nitrirgemisch läuft nun auf einer Bleirinne in den Waschschuppen und fliesst in kaltes Wasser, welches sich in einem hölzernen Bottich mit geneigtem Boden befindet. Während des Einfliessens wird mit hölzernen Krücken gerührt. Das Sprengöl setzt sich ab und wird vermittelst Hähnen aus Steinzeug abgelassen. Nun wird das Nitroglycerin in einem kleineren Bottich mehrmals mit Wasser ausgewaschen, zuletzt unter Zugabe von 15—20 Pfund concentrirter Sodalösung. Die verdünnte Säure liess man laufen. Um vollständig säurefrei gemacht zu werden, gelangt das Nitroglycerin nun noch in die sogen. Buttermaschine, einen mit mehreren Rührern versehenen Holzbottich. Hier wird das Nitroglycerin etwa 1 Stunde lang mit 50 Pfund concentrirter Sodalösung

innigst durchrührt, sodass das Oel mit Lackmus keine Reaction mehr zeigt. Man trennt von der alkalischen Flüssigkeit und filtrirt das Oel durch Filz, um schwefelsaures Blei zurückzuhalten. Das so erhaltene Nitroglycerin ist zum Gebrauche fertig und wird in mit Blei ausgeschlagenen Behältern aufgehoben. Je nach Beschaffenheit des Glycerins und Säuregemisches, sowie nach der Temperatur während des Nitrirens schwankt die Ausbeute bei diesem Verfahren zwischen 950 und 1200 Pfund, bleibt also nicht unwesentlich hinter der theoretischen zurück. Das ursprüngliche NOBEL'sche Verfahren (84) unterschied sich von dem eben beschriebenen im Wesentlichen nur dadurch, dass statt des Säuregemisches zur Nitrirung eine Mischung von 3½ Thlen. Schwefelsäure von 1·83 spec. Gew. und 1 Thl. Salpeter, aus welcher man durch Abkühlung auf 0° das saure schwefelsaure Salz hatte auskrystallisiren lassen, verwendet wurde.

Das in der angegebenen Weise hergestellte Nitroglycerin besass jedoch nicht den Grad von Beständigkeit, welcher von einem im Grossen verwendeten Sprengmittel verlangt werden musste; es ereigneten sich sowohl während der Fabrikation wie auch auf dem Transport mehrfach verheerende Explosionen. MOWBRAY suchte die Haltbarkeit des Nitroglycerins dadurch zu erhöhen und Selbstzersetzungen desselben vorzubeugen, dass er zur Herstellung chemisch reines Glycerin und von Untersalpetersäure und salpetriger Säure möglichst befreite Salpetersäure verwendete. Letzteres erreichte er durch Einblasen von Luft in das Säuregemisch. Aus der Beschreibung einer MOWBRAY'schen Nitroglycerinfabrik von A. OTT (85), welche gelegentlich des Baues des Hoosac-Tunnels bei North Adams in Massachusetts in nächster Nähe der Baustelle angelegt worden war, um das für die Arbeiten nothwendige Sprengöl zu liefern, erfährt man, dass die Nitrirung in Steinzeugkrügen vorgenommen wurde, welche mit kaltem Wasser oder mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt wurden. Jedes Gefäss wurde mit 17 Pfund Säuregemisch beschickt, durch welches vorher 5 Minuten lang Luft geblasen worden war. Je zwei Pfund reines Glycerin werden in über den Steinzeugkrügen stehende Glasgefässe gegeben und mittelst Heber tropfenweise in das zugehörige Säuregemisch einlaufen gelassen. Während des Eintropfens des Glycerins wird wieder trockene, kalte Luft in die Säure geblasen. Man erreicht dadurch gründlichere Durchmischung als mit Rührern, die nitrosen Dämpfe, welche sonst in dem Gemisch gelöst bleiben, werden grösstentheils weggeführt und es wird verhütet, dass sich die Flüssigkeit in Folge der chemischen Umsetzung zu hoch erwärmt. Die Zeit, welche das Glycerin zum Ausfliessen gebraucht, beträgt 1½ Stunden, und während derselben wird die Temperatur des Gemisches fortwährend controlirt. Ist die Nitrirung zu Ende, so werden die Krüge in eine Wasser von 21° enthaltende Kufe geleert. Das ausgeschiedene Oel wird abgezogen und in einer Buttermaschine dreimal mit Wasser und zweimal mit Sodalösung gewaschen, während gleichzeitig zum Zweck des Durchmischens Luft eingeblasen wird. Auf diese Weise wird das Nitroglycerin als stark lichtbrechende, völlig wasserklare Flüssigkeit erhalten. Man füllt es in Weissblechkannen und stellt diese in Eiswasser oder eine Kältemischung, bis der Inhalt erstarrt ist. In gefrorenem Zustand liess MOWBRAY das Nitroglycerin auch transportiren.

Auf den Apparat zur Herstellung von Nitroglycerin von F. N. ENGELS (86), welcher sich nach dem Erfinder im Grossbetriebe bewährt haben soll, sowie auf den transportablen Apparat zur Darstellung von Nitroglycerin und diesen Körper enthaltenden Sprengstoffen von J. ENGELS (87) sei hier nur hingewiesen.

Als wesentlicher Fortschritt in der Fabrikation des Nitroglycerins wird das Verfahren von C. KURZ (88) angesehen. Dasselbe hat den Vorzug, eine durchgreifende und rasche Nitrirung zu gestatten und ist nicht so gefährlich wie die anderen Verfahren, weil das gebildete Nitroglycerin fortwährend weggeführt wird. In einem Cylinder aus Gusseisen oder Blei mit conischem Boden, welcher mit dem Säuregemisch gefüllt ist, wird von unten das Glycerin durch eine Brause, und durch ein Rohr gekühlte, comprimirte Luft derart eingeführt, dass sich die beiden Strahlen von Glycerin und Luft kreuzen und dadurch Emulsionirung des Glycerins und innige Mischung mit der Säure stattfindet. Das gebildete Nitroglycerin steigt in die Höhe und kann oben continuirlich oder in kurzen Unterbrechungen abgelassen werden, was durch den relativ geringen Durchmesser des Cylinders bei grösserer Höhe erleichtert wird. Auch das Waschen des Nitroglycerins erfolgt unter Zuhilfenahme von Luft. Das Nitroglycerin sinkt in dem Wasserbehälter zu Boden und wird aus letzterem in dem Maasse abgeführt, als oben in den Wasserbehälter neue Mengen Nitroglycerin aus dem Nitrirgefässe zufliessen. Desgleichen wird auch aus letzterem das gebildete Nitroglycerin ab- und dem ersten Waschgefässe zugeleitet in dem Verhältniss, als das unten durch die Brause zuströmende Glycerin das Flüssigkeitsvolumen im Nitrirgefässe vermehrt. Dadurch wird erreicht, dass sich in den Mischungs- und Waschbehältern stets nur eine verhältnissmässig geringe Menge Nitroglycerin befindet und etwa eintretende Explosionen keine allzu bedeutende Ausdehnung gewinnen können. Ausserdem ist jedes Misch- und Waschgefäss von dem anderen durch einen Erdwall getrennt. Die Arbeiter bewegen sich auf einer oberhalb der Gefässe angebrachten Laufbühne, von welcher aus sämmtliche Zu- und Abflusshähne bedient werden können. Ferner ist Vorsorge getroffen, bei drohender Explosion die Mischungsgefässe sofort unter Wasser setzen und in einen Kanal entleeren zu können. Ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens ist in der Zuleitung des Glycerins von unten zu suchen. Dadurch wird verhütet, dass das Glycerin auf dem Säuregemisch schwimmt, es steigt vielmehr fein vertheilt und langsam in der Säure empor und wird rasch und vollkommen nitrirt. Später hat KURZ sein Verfahren noch dadurch verbessert, dass er das Glycerin mit Luft in einem besonderen Behälter emulsionirte und die Emulsion unter abermaliger Anwendung von Luft dem Säuregemisch zuführte. Ist durch das Waschen mit Wasser und Soda das Nitroglycerin völlig entsäuert, so wird bei einer letzten Waschung zum Durchmischen so kalte Luft verwendet, dass sich das Nitroglycerin als Krystallmehl abscheidet. Abgesehen von der originellen Apparatur gründet sich das KURZ'sche Verfahren, wie man sieht, einerseits auf die schon von MOWBRAY in Anwendung gebrachte Durchmischung von Glycerin und Säure mit Luft, andrerseits auf einen zuerst von F. MANN (89) gemachten Vorschlag, das Nitroglycerin zum Erstarren zu bringen und mittelst Schleuderapparat von der anhängenden Flüssigkeit zu trennen. Die Ausbeute an Nitroglycerin nach dem KURZ'schen Verfahren wird als sehr günstig bezeichnet, sie beträgt 220 Thle. gegenüber einer theoretischen von 246 Thln. aus 100 Thln. Glycerin.

Weitere Fortschritte, insbesondere was die Scheidung des Nitroglycerins von der Säure anlangt, geben sich in dem Verfahren von BALLABENE (90) zu erkennen. Zur Herstellung des Nitroglycerins dienen grosse, mit Wasserstoff gelöthete Bleigefässe von 1 Meter Durchmesser und Höhe. Sie nehmen eine Charge von 100 Kgrm. destillirtem Glycerin von 31° BÉ., 450 Kgrm. Schwefelsäure mit 98% Monohydrat und 250 Kgrm. Salpetersäure von 1·501 spec. Gew. auf, woraus

212 Kgrm. Nitroglycerin erhalten werden. Der Apparat enthält 100 Meter Kühlschlangen von 35 Millim. Querschnitt und ist mit einem Deckel verschlossen, durch dessen Glasfenster man den Verlauf der Reaction beobachten kann. Die entstehenden Dämpfe werden durch einen Abzug ins Freie geführt. Die Rührung mit Pressluft mündet am Boden des Gefässes und erhält die Flüssigkeit in fortwährender stürmischer Bewegung, während das Glycerin durch ein Rohr einfliesst. Zur Kühlung dient Brunnenwasser; die Operationstemperatur ist 30° bei 30 Minuten Arbeitszeit für 100 Kgrm. Glycerin. Die Chargen betragen in Deutschland selten 200 Kgrm., steigen dagegen in Amerika bis zu 2000 Kgrm., welche in grossen, offenen, ovalen Kesseln mit durch ein Schaufelrad bewirkter Rührung verarbeitet werden. Die Luftrührung gestattet die Anwendung von auf 34° erwärmtem Glycerin, welches, weil dünnflüssig, sich leicht mit der Säure mischt. Die Trennung des Nitroglycerins von den Säuren, welche bei dem zuerst beschriebenen Verfahren, auf indirektem Wege durch Eingiessen in Wasser erfolgte, wodurch aber die Säuren verloren gingen, wird bei der BALDABENE'schen Methode direkt durch sogen. Separatoren bewirkt. Es sind dies grosse, viereckige, trichterförmige Bleigefässe, mit Glasfenstern an einer Seite und mit Glasdeckel geschlossen. Ein Glasansatz mit Abflusshähnen dient zum Ablassen des Nitroglycerins und der Säure und ermöglicht auch sehr scharfe Trennung beider. Die bei 25° vorgenommene Trennung dauert 1 Stunde und es können auf diese Weise 97 % der theoretischen Menge der zurückzuerhaltenen Säure wiedergewonnen werden. Nach der im sogen. Apparatschuppen stattfindenden Trennung fliesst das säurehaltige Nitroglycerin in den Filtrirschuppen, während die noch immer geringe Mengen von Nitroglycerin enthaltende Säure in die sogen. Nachscheidung gelangt. Die Reinigung des Nitroglycerins wird durch Einfliessenlassen in kaltes, durch Luftrührung bewegtes Wasser in einem Bleigefässe, zwei bis dreimaligen Wasserwechsel, Anwendung von heissem Waschwasser, Neutralisiren mit Soda und Filtration bewirkt. In der Nachscheidung werden durch tagelanges Stehenlassen der Säure die letzten Spuren Nitroglycerin beseitigt. Zur Wiedergewinnung der Salpetersäure benutzt man einen sogen. Denitrificator; es ist dies ein 4 Meter hoher, mit säurefesten Steinen ausgekleideter Cylinder, in welchem über Coks- oder Bimsteinstücke die Säure herabrieselt, während von unten Luft und Wasserdampf eingeführt wird. Es gelingt auf diese Weise eine Salpetersäure von etwa 36° BÉ. und eine Schwefelsäure von 56° BÉ. zu gewinnen, welche als Abfallprodukte verkauft werden. Oder aber die Säuren werden nach dem Verlassen der Nachscheidung einem Reinigungsprocesse unterworfen und danach ihr Stickstoffgehalt durch Zugabe von Salpetersäure derart erhöht, dass sie zur Schiessbaumwollefabrikation Verwendung finden können. Die hierbei resultirenden Abfallsäuren dienen zur Darstellung von Salpetersäure von 48° BÉ. aus Chilisalpeter, wobei ihr Stickstoffgehalt in für die Nitroglycerinerzeugung brauchbarer Form wiedergewonnen wird.

Wie die Nitrocellulose, so führt auch das Nitroglycerin seinen Namen mit Unrecht. Dasselbe ist keine Nitroverbindung, sondern ein Salpetersäureester des Glycerins von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2O\cdot NO_2 \\ | \\ CH\cdot O\cdot NO_2 \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot NO_2 \end{array}$$

Das reine Nitroglycerin ist eine ölige, wasserhelle Flüssigkeit, das technische Produkt erscheint hell- bis dunkelgelb gefärbt, es ist geruchlos, von süsslichem Geschmack und auf der Zunge brennend;

sein spec. Gew. beträgt 1·6. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Methyl-Aethylalkohol, Aether und Benzol. Von dieser Löslichkeit des Sprengöls im Holzgeist hat Nobel 1866 Gebrauch gemacht, um sein sogen. methylisirtes Sprengöl herzustellen. Zur Lösung wird wasserfreier, über gebranntem Kalk rektificirter Methylalkohol verwendet. Die methylalkoholische Lösung des Nitroglycerins kann durch Schlag oder Stoss nicht zur Explosion gebracht werden, durch Erhitzen erst dann, wenn der Methylalkohol verdampft ist und das Nitroglycerin die Explosionstemperatur angenommen hat. Auch der elektrische Funke ist ohne Einwirkung auf die Lösung und dieselbe explodirt selbst dann nicht, wenn eine darin liegende Patrone zur Entzündung gebracht wird. Mit der Lösung getränkte Baumwolle brennt entzündet ruhig ab. Wird die Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Nitroglycerin unverändert ab. Auf den menschlichen Organismus wirkt das Nitroglycerin giftig, es erzeugt selbst in sehr geringen Mengen Kopfschmerzen und oft auch Bewusstlosigkeit, welche Symptome bei Genuss von Spirituosen besonders heftig auftreten. Indessen wird der menschliche Körper nach und nach gegen die Einflüsse des Nitroglycerins unempfindlich. Bei etwa + 8° wird das Nitroglycerin dickflüssig und erstarrt bei weiterer Erniedrigung der Temperatur, wenn es dieser längere Zeit ausgesetzt worden ist. Verunreinigungen oder Beimischungen, wie solche in den Dynamiten enthalten sind, verzögern das Erstarren. Mit der Flamme entzündet, brennt das Nitroglycerin meistens ruhig ab; doch ist die Explosion nicht völlig ausgeschlossen, namentlich dann nicht, wenn die Wärme durch Metalltheile auf den noch unverbrannten Theil übergeleitet wird, oder wenn sehr grosse Mengen abbrennen. Ganz nebensächliche Umstände und Zufälligkeiten, wie z. B. das Verdampfen einer geringen, vielleicht einem anderen Körper anhaftenden Wassermenge, sind im Stande die Verbrennung in Explosion überzuführen. Durch starken Schlag zwischen Eisen und Stein erfolgt die Explosion des Nitroglycerins fast regelmässig, absolut sicher durch Schlag zwischen harten Metallen, durch Hineinschiessen, durch rasches Erhitzen auf 180° oder durch Detonation einer im oder neben dem Sprengstoffe befindlichen Sprengkapsel. Letztere Zündungsweise wird in der Praxis benutzt. Wie Mowbray (l. c.) zuerst nachgewiesen hat, ist das Nitroglycerin im gefrorenen Zustande weniger empfindlich als im flüssigen. Doch kommen Explosionen bei unvorsichtigem Aufthauen vor. Auch hat man beobachtet, dass Stösse und Schläge, gegen welche sich flüssiges Nitroglycerin noch indifferent zeigte, beim gefrorenen Produkt, dadurch, dass sich der mechanische Einfluss auf einzelne Punkte der Schlagstelle concentrirte, Explosion verursachten. Häufig theilt sich letztere dann nicht der ganzen Masse, sondern nur einem Theile derselben mit. Diese Eigenthümlichkeit des gefrorenen Nitroglycerins macht sich auch öfters bei beabsichtigten und richtig eingeleiteten Explosionen geltend.

Sehr wesentlich wird die Wirkung des Nitroglycerins beeinflusst durch die Widerstandskraft des zu sprengenden Materials, sowie durch die Art der Anbringung und Einschliessung des Sprengstoffes. Nach Berthelot (91) liefert Nitroglycerin bei der Explosion einen Druck, welcher 10—12 mal so gross ist wie derjenige, welchen ein gleich grosses Volumen Pulver zu erzeugen im Stande ist, vorausgesetzt, dass der Sprengstoff den Laderaum völlig ausfüllt, wie dies z. B. bei Sprengungen unter Wasser der Fall ist. Unter diesen Umständen ist das Arbeitsmaximum, welches 1 Liter Nitroglycerin zu leisten vermag, ungefähr 3 mal so gross als dasjenige des gleichen Volumens Schwarzpulver.

Nach SARRAU und VIEILLE (l. c.) zerfällt das Nitroglycerin bei der Explosion nach der Gleichung: $2C_3H_5N_3O_9 = 6CO_2 + 6N + O + 5H_2O$, es liefert dabei 467 Liter Gas (bestehend aus 295 Liter CO_2, 147 Liter N und 25 Liter O), gegenüber 741 Liter für Schiessbaumwolle und 304 Liter für Sprengpulver. Die theoretische Explosionstemperatur (bei constantem Volumen) des Nitroglycerins giebt BERTHELOT zu 6980° und den Druck bei dieser Temperatur zu 19580 Kgrm. pro Quadratcentimeter an. Nach NOBEL's (82) allerdings sehr oberflächlichen Angaben liefert 1 Vol. Nitroglycerin unter der Annahme, dass dessen Explosionstemperatur doppelt so hoch wie diejenige des Pulvers ist, rund 10400 Vol. Gase und es käme dem Nitroglycerin etwa die 13fache Kraft dem Volumen und die 8fache Kraft dem Gewichte nach zu im Vergleich zu Pulver.

Im Jahre 1867 gelang es NOBEL (93), indem er Nitroglycerin von Kieselguhr aufsaugen liess, einen neuen Sprengstoff, von ihm Dynamit genannt, herzustellen, welcher sich vor dem Nitroglycerin dadurch vortheilhaft auszeichnet, dass er beständig und gefahrlos zu handhaben ist. Dieser Sprengstoff hat denn auch das Nitroglycerin als Sprengmittel vollständig verdrängt. Die Entdeckung des Dynamits ist einem Zufall zu verdanken (94). Die Kieselguhr wurde schon längere Zeit zur Verpackung der Nitroglycerin enthaltenden Blechflaschen benützt; nach dem Auslaufen einer solchen hatte man die Aufsaugefähigkeit der Kieselguhr bemerkt und durch Versuche festgestellt, dass die explosiven Wirkungen des Nitroglycerins fast vollkommen erhalten waren, dagegen die Neigung zum Explodiren sich erheblich vermindert hatte. Später hat man dann gefunden, dass ausser Kieselguhr auch noch andere und zwar verbrennliche oder sogar explosive Substanzen als Aufsaugestoffe benutzt werden können. Man unterscheidet dementsprechend jetzt Dynamite mit unwirksamer Grundmischung (inactiver Basis) und solche mit wirksamer Grundmischung (activer Basis).

Dynamite mit unwirksamer Basis.

Als Repräsentant dieser Gruppe ist der NOBEL'sche Guhrdynamit No. 1 zu betrachten. Derselbe besteht zumeist aus 25 % Kieselguhr und 75 % Dynamit. Bei der Fabrikation des Dynamits wird zuerst die Kieselguhr calcinirt, um sie von organischen Substanzen zu befreien und das ihr anhaftende Wasser zu verjagen; hierauf wird sie mit Walzen zerdrückt und abgesiebt. Das Vermengen des Saugstoffes mit dem Nitroglycerin wird in grossen Trögen von Hand vorgenommen, worauf, um möglichst innige Mischung zu bewirken, der Dynamit mehrmals durch Haar- oder feine Drahtsiebe gedrückt wird. Hierbei tritt eine Verminderung des Volumens des Saugstoffes ein, welche unter Umständen dazu führen kann, dass der Grad der Aufsaugefähigkeit vermindert und Nitroglycerin in Form von Oeltropfen ausgeschwitzt wird. Der Dynamit wird alsdann mittelst Stempelpressen zu cylindrischen Würsten geformt, welche, wenn sie genügende Länge erreicht haben, abgetrennt und in Pergament- oder paraffinirtes Papier gewickelt werden. In dieser Form stellen sie die gewöhnlichen Dynamitpatronen dar. Man fertigt dieselben in der Länge von 10 Centim. als Schlagpatronen und von 2·5 Centim. als Zündpatronen, welche zusammen, im Stückverhältniss von 3:1 und im Gesammtgewicht von 2·5 Kgrm. in Pappschachteln verpackt werden. Letztere umhüllt man mit wasserdichtem Papier und verschnürt oder verklebt die Ränder und taucht in geschmolzenes Paraffin. Zehn solcher Schachteln, zusammen also 25 Kgrm. Dynamit, kommen in eine grosse Schachtel. Der Dynamit stellt gewöhnlich eine gelblichbraune (seltener ziegel-

rothe), teigartige, plastische Masse dar, die sich fettig anfühlt und unter dem Druck der Finger Oel austreten lässt; sein spec. Gew. beträgt 1·5—1·6. Gegenüber Nitroglycerin ist der Dynamit gegen Stoss und Schlag sehr unempfindlich. Erschütterungen wie sie auf dem Transport vorkommen, ja selbst das Herunterfallen einer Dynamitkiste vom Transportwagen sind durchaus ungefährlich. Auf dem Ambos dagegen explodirt Dynamit unter dem Schlage des Hammers, auch ein einschlagendes Geschoss kann seine Detonation bewirken. Sicher wird er zur Explosion gebracht durch die Explosion eines anderen in nächster Nähe befindlichen brisanten Sprengstoffes, z. B. des Knallquecksilbers, und von dieser letzteren Eigenschaft macht man bei den jetzt üblichen Zündungsarten des Dynamits Gebrauch. Wird Dynamit längere Zeit Temperaturen unter 8° ausgesetzt, so wird er hart, weil das Nitroglycerin erstarrt. In solchem Zustande ist er selbst durch Knallquecksilber nicht zur vollständigen Explosion zu bringen und muss erst aufgethaut werden. Diese Manipulation darf aber nicht bei Temperaturen über 60° vorgenommen werden, weil sonst Selbstzersetzung des im Dynamit enthaltenen Nitroglycerins zu befürchten ist. Gut zubereiteter, säurefreier Dynamit hält sich durch Jahre unverändert, und Selbstzersetzungen kommen nur selten vor. Letztere lassen sich übrigens in ihrem Anfangsstadium, wo sie noch ganz ungefährlich sind, leicht erkennen durch den sauren Geruch, den die Patronen annehmen und ihre Reaction auf Lackmuspapier; in solchem Falle muss der Sprengstoff natürlich sofort beseitigt werden. Wird Dynamit einer Temperatur von 70° ausgesetzt, so beginnt schon nach einigen Stunden Selbstzersetzung des Sprengstoffes, erhitzt man auf 180°, so folgt der sofort eintretenden Zersetzung in kürzester Frist die Detonation. Entzündet man kleinere Mengen Dynamit mit der offenen Flamme, so brennt derselbe unter Zurücklassung der Kieselguhr ruhig ab; beim Abbrennen grösserer Dynamitmassen ist jedoch Explosion nicht ausgeschlossen. Die Vergasungsdauer von 1 Kgrm. Dynamit beträgt $\frac{1}{50000}$ Sekunde. Auf die verschiedenen Arten der Verwendung des Dynamits kann hier nicht näher eingegangen werden und mögen folgende allgemeine Anhaltspunkte genügen (95). Die Stärke einer Ladung und die Tiefe des Bohrloches richtet sich nach dem Zweck der Sprengung und dem Charakter des Gesteins. Die Ladehöhe beträgt gewöhnlich $\frac{1}{3}$ der Bohrlochtiefe. Man kann jede beliebige Ladehöhe herstellen, indem man mehrere Patronen, ohne sie zu öffnen, über einander in das Bohrloch einschiebt. Da ein vorhandener Luftraum die Wirkung stark beeinträchtigt, so soll jede Patrone mit einem hölzernen Ladestock hinunter gedrückt werden, wodurch sich der plastische Dynamit fest an die Bohrlochwandungen anlegt. Zu oberst wird die montirte Zündpatrone gesetzt, selbstverständlich jedoch nicht festgedrückt, und auf dieselbe ein loser Besatz von Letten, Sand oder Wasser gegeben. Bei Sprengungen unter Wasser nimmt man nur eine Patrone von erforderlicher Länge mit Zünder versehen, welche wasserdicht verpackt ist; letzteres ist nothwendig, weil bei längerem Lagern des Dynamits in Wasser das Nitroglycerin allmählich durch Wasser deplacirt und die Patrone unwirksam wird. Ein besonderer Besatz ist bei Sprengungen unter Wasser nicht nöthig. Die Zündung der Initialladung und damit der ganzen Bohrlochfüllung kann durch Zündschnur oder elektrisch erfolgen. Im ersteren Falle wird gute, dichte Zündschnur, welche das Feuer nicht durchschlagen lässt, mit einem platt abgeschnittenen Ende bis an den in der Sprengkapsel befindlichen Zündsatz eingeschoben, sodass sie die Kupferhülse gut ausfüllt und dann das offene Ende des Hütchens mit einer stumpfen Zange fest

an die Zündschnur angekniffen. Dieses Ankneifen des Hütchens ist von Wichtigkeit, weil es das Abschleudern des Hütchens beim Detoniren des Knallsatzes verhütet, und davon hängt die Sicherheit der Explosion und auch die Natur der Explosionsgase ab. Man öffnet nun eine der kleinen etwa 3 Centim. langen Zündpatronen an einem Ende, schiebt den Zünder bis auf etwa ¼ der Länge des Hütchens in den Dynamit der Zündpatrone ein und bindet Patronenhülse und Zündschnur mit Bindfaden fest zusammen, damit der Zünder beim Laden und Verdämmen des Bohrloches nicht verschoben oder aus dem Dynamit herausgerissen werden kann. Alsdann kann die Zündung erfolgen. Als Sprengkapseln dürfen nur starke Hütchen von 16—26 Millim. Höhe und 4·5—5 Millim. Durchmesser, welche 250—300 Milligrm. Knallsatz enthalten, verwendet werden. Gefrorene Dynamitpatronen werden am zweckmässigsten in einem doppelwandigen Blechgefäss, dessen Hohlraum zwischen den beiden Wänden mit nicht über 50° warmem Wasser angefüllt ist, aufgethaut. Montirte Zündpatronen dürfen niemals aufgethaut oder auch längere Zeit aufbewahrt werden.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass die Guhrdynamite in ihrem Nitroglyceringehalt zwischen 60 und 75 ‰ schwanken und denselben öfters zum Zwecke der Bindung von Säure eine geringe Menge (0·5 ‰) Soda beigemischt wird.

Dynamite mit wirksamer Basis.

In diese Gruppe von Sprengstoffen gehört der Cellulose-Dynamit, welcher von TRAUZL (96) erfunden worden ist. Derselbe besteht aus einem Gemisch von 70—75 ‰ Nitroglycerin mit zermahlener, harzfreier, mit Sodalösung behandelter Holzfaser oder mit fast bis zur Verkohlung erhitztem und nachher zerriebenem Holze (Rothkohle). Der Cellulosedynamit bildet wie der NOBEL'sche Dynamit No. 1 eine plastische Masse, welche je nach der Art der verwendeten Holzzumischung gelbbraun bis chokoladebraun gefärbt ist. Es ist das Verdienst TRAUZL's zuerst beobachtet zu haben, dass organische Aufsaugestoffe die Fähigkeit besitzen, aufgesaugtes Nitroglycerin im Wasser festzuhalten, so dass der Sprengstroff trotz hohen Wassergehaltes noch explosibel bleibt. Diese Eigenschaft, welche die Dynamite mit wirksamer Basis sehr vortheilhaft vor den Guhrdynamiten auszeichnet, kommt dem Cellulosedynamit schon in ausgesprochenem Maasse zu. Dieser muss schon längere Zeit im Wasser liegen, bis das Nitroglycerin verdrängt und der Stoff inexplosibel wird. Gegen Schlag und Stoss, sowie gegen den Einfluss verschiedener Temperaturen verhält sich diese Dynamitsorte wie der Guhrdynamit. Ein weiterer wesentlicher Unterschied liegt aber darin, dass der Cellulosedynamit auch im gefrorenen Zustand durch Knallquecksilber detonirt werden kann und, seinerseits als Zündpatrone verwendet, gefrorenen Kieselguhrdynamit gleichfalls zur Explosion bringt.

Die Herstellung des Cellulosedynamits erfolgt analog derjenigen des Guhrdynamits.

Sprenggelatine.

Gelegentlich der Besprechung der rauchschwachen Pulver und speciell des Ballistits ist darauf hingewiesen worden, dass Collodiumwolle die Fähigkeit besitzt sich in Nitroglycerin zu lösen. Diese Beobachtung, welche von NOBEL im Jahre 1875 gemacht worden ist, führte ihn zu der angegebenen Zeit, also lange vor der Herstellung des Ballistit genannten Treibmittels, zur Herstellung eines unserer besten und kräftigsten Sprengmittel, der Sprenggelatine. Die Verhältnisse zwischen Nitroglycerin und Schiessbaumwolle lassen sich in weiten Grenzen

variiren und es ist interessant zu sehen, dass, wenn man die Gelatinirung der Schiessbaumwolle mit wenig Nitroglycerin vornimmt, ein vorzügliches Treibmittel (Ballistit bezw. Pulver C/89) erhalten wird, während umgekehrt bei der Gelatinirung mit sehr viel Nitroglycerin (ca. 90%) ein ausgezeichnetes Sprengmittel, die Sprenggelatine, entsteht. Im ersten Falle wird also durch Combination zweier ausserordentlich brisanter Sprengstoffe ein langsam abbrennendes Treibmittel gewonnen, im zweiten Falle entsteht ein Sprengstoff von einer Wirksamkeit, welche höher ist als diejenige eines jeden der Componenten.

Trotzdem die Sprenggelatine schon so lange bekannt ist, ist über die Einzelheiten der Darstellung und die Eigenschaften derselben kaum wesentlich mehr in die Oeffentlichkeit gedrungen, als in einer schon im Jahre 1878 erfolgten Publikation von Hess (97) mitgetheilt wurde. Die Sprenggelatine besteht in normaler Zusammensetzung aus 92—93 % Nitroglycerin und 7—8% löslicher Schiessbaumwolle. Es ergiebt sich daraus, dass die Collodiumwolle ein sehr viel besserer Saugstoff für Nitroglycerin ist als Kieselguhr, welche nicht mehr als 75% davon aufzunehmen vermag. Nach Angabe von Ballabene (98) wird zwecks Herstellung von Sprenggelatine Nitroglycerin in kupfernen Pfannen durch Umspülung mit 90—97° warmem Wasser auf eine Temperatur von 60° gebracht und die erforderliche Quantität Nitrocellulose mit den Händen eingemengt. Die Masse nimmt nach und nach dickere Consistenz an und gelatinirt schliesslich (schon ½% Collodiumwolle genügt, um das Nitroglycerin in eine dicke, sulzige Masse zu verwandeln). Unter öfterer Erneuerung des heissen Umspülungswassers lässt man die Masse 3—6 Stunden in den Pfannen liegen, bis sie vollständig durchscheinend geworden ist. Hierauf wird sie noch zwei bis drei Tage in einem auf 50° erwärmten Raume liegen gelassen und ist alsdann zum Patroniren fertig. Aus einem Vortrage von Macroberts (99), dem früheren Direktor der Nobel'schen Fabriken in Schottland, ist zu ersehen, dass bei der Fabrikation der Sprenggelatine in England statt des von Hand erfolgenden Mengens sogen., von Macroberts construirte, Gelatinerührmaschinen verwendet werden, durch welche bessere Durchmischung erzielt werden soll. Eine solche Maschine besteht aus einem Hartholzgestelle und zwei Wellen. Die obere, mit Schwungrad und Riemenscheibe versehene Welle treibt mit Hilfe von zwei Paar Kegelrädern zwei senkrechte Rührflügel, deren Bewegung nach Art des Root'schen Gebläses gegen einander erfolgt. Die untere Welle hebt mit 2 Paar Kegelrädern und zwei Schraubenwellen einen falschen Boden in die Höhe gegen die Rührflügel. In der Ruhestellung wird auf diesen falschen Boden eine kupferne, mit 4 Rädern versehene doppelwandige Pfanne geschoben, welche mit einer Heisswasserleitung verbunden wird. Der Boden wird in die Höhe gehoben, die Rührflügel tauchen dann in die Masse und vollenden die Mischung bei einer Temperatur von 40 bis 45° innerhalb einer Stunde. Die in Glasgow zur Anfertigung der Patronen gebrauchte Maschine ist in Form und Wirkungsweise einer Wurstmaschine sehr ähnlich. In einem horizontal angeordneten, kegelförmigen Gehäuse, an dessen spitzem Ende sich eine runde Oeffnung befindet, bewegt sich eine Schnecke. Die Gelatinemischung wird durch einen Fülltrichter eingegeben, durch die Schnecke nach der Spitze des Gehäuses zu bewegt und zu dem Loche continuirlich herausgepresst. Um ein Gleiten der Masse im Gehäuse ohne Vorwärtsbewegung zu verhindern, ist die Innenwand des Gehäuses gerillt.

Schon Nobel hatte gefunden, dass Sprenggelatine durch geeignete Behandlung mit Lösungsmitteln, wie Aceton, Benzol, Nitrobenzol u. s. w. gegen mecha-

nische Impulse in hohem Grade unempfindlich gemacht werden kann. So erwies sich Sprenggelatine gegen den Stoss eines Rammapparates noch unempfindlich, als die Stossarbeit 3·5 Kgrm.-Meter betrug, während Guhr-Dynamit unter gleichen Versuchsbedingungen bei einer Stossarbeit von 1 Kgrm.-Meter sofort explodirte. Auch gegen explodirendes Knallquecksilber ist die Sprenggelatine sehr unempfindlich; selbst weiche Sprenggelatine konnte, in einer Blechhülse freiliegend, durch Sprengkapseln mit 1 Grm. Knallsatz nur unvollständig detonirt werden.

Sehr wesentlich wird die Beständigkeit der Sprenggelatine erhöht, wenn man derselben nach dem Vorschlag von TRAUZL (100) nur wenige Procente Kampher beimischt. Diese »Kriegs-Spreng-Gelatine«, ein für militärische Zwecke besonders geeigneter Sprengstoff, ist gegen die verschiedensten mechanischen Einwirkungen und insbesondere auch gegen den Schuss aus nächster Nähe in hohem Grade unempfindlich. Dabei ist dieser Explosivstoff fast ganz indifferent gegen die Einwirkung des Wassers und besitzt eine Sprengwirkung, welche jene des besten Guhr-Dynamits sowie der comprimirten Schiessbaumwolle bedeutend übertrifft. Diese Kriegs-Spreng-Gelatine besteht aus 4 § Kampher und 96 § Sprenggelatine; letztere wiederum aus 90 § Nitroglycerin und 10 § löslicher Nitrocellulose. Das Präparat stellt eine gelatinartige, elastische, durchscheinende, blassgelbe Masse dar, welche sich biegen, mit dem Messer schneiden und ausserordentlich stark drücken lässt, ohne Nitroglycerin auszuscheiden. Das spec. Gew. beträgt 1·55—1·60. Mit der Flamme entzündet, brennt die Gelatine, wenigstens in kleinerer Menge, meistens ruhig ab, und nach Versuchen von HESS (l. c.) soll dieselbe sogar in eine Blechkapsel eingeschlossen und mit einer Zündschnur entzündet, ohne Explosion verbrennen. Bezüglich der Stabilität des Produktes bei höherer Temperatur fand HESS, dass ein Präparat mit 10 § Kampher und 90 § Sprenggelatine 8 Tage lang auf 70° erwärmt werden konnte ohne zu explodiren oder deutliche Zersetzungserscheinungen zu zeigen, bei monatelangem Erhitzen fand Gewichtsverlust in Folge Verflüchtigung von Kampher und Nitroglycerin statt. Wird reine Sprenggelatine andauernd auf 70° erwärmt, so bläht sie sich, wie BALLABENE (l. c.) angiebt, schwammförmig auf und zersetzt sich unter Ausstossung rother Dämpfe. Sie kann sich jedoch auch vorher schon entzünden, was auch eintritt, wenn man sie in Blechkästen im Sommer in die Sonne stellt. Der Kampherzusatz der TRAUZL'schen Kriegs-Sprenggelatine hat ferner eine ausserordentliche Erhöhung der Entzündungstemperatur zur Folge. Wird reine Gelatine, von 60° beginnend, langsam erhitzt, so erfolgt Explosion bei 240°, wird sie rasch erhitzt, so explodirt sie ebenfalls sofort bei 240°. Sprenggelatine mit einem Zusatz von 10 § Kampher kann durch langsames Erhitzen gar nicht mehr zur Explosion gebracht werden, es findet vielmehr nur noch ein Absprühen statt. Die Entzündungstemperatur bei raschem Erhitzen ist bisher noch nicht bestimmt ermittelt worden, doch steht fest, dass sowohl Sprenggelatine mit 10, wie auch solche mit 4 § Kampher bei der Entzündungstemperatur des Schwarzpulvers noch nicht explodirt, sondern bloss langsam verbrennt. Diese Unempfindlichkeit hat jedoch zur Folge, dass die Kriegs-Spreng-Gelatine noch stärkerer Initialladungen zur Hervorrufung der Detonation bedarf als reine Gelatine. Knallkapseln mit 2 Grm. Knallquecksilber, auch Zündpatronen mit comprimirter Schiessbaumwolle erzielen keine vollständige und sichere Explosion; vielmehr müssen besondere aus Gelatine-Dynamit hergestellte Zündpatronen als Initialzünder angewendet werden. Gegen den Einfluss des Wassers ist Spreng-

gelatine fast ganz unempfindlich. Wird Sprenggelatine, mit oder ohne Kampherzusatz, in Wasser gelegt, so nimmt sie nach einiger Zeit an der Oberfläche ein milchiges Aussehen an, und je nach der Dauer der Einwirkung setzt sich die Trübung bis auf eine gewisse Tiefe ins Innere der Gelatine fort, aber die Gelatine erleidet hierdurch keine Veränderung und bleibt explosibel. Das Wasser ist nicht im Stande, das Nitroglycerin in der Sprenggelatine zu verdrängen, selbst nicht unter dem hohen Drucke von 1 Tonne pro Quadratcentimeter. Wird dagegen die Gelatine öfters starken Temperaturwechseln ausgesetzt, so kommt es vor, dass ein wenn auch nur geringer Theil des Nitroglycerins ausschwitzt, wodurch die Gelatine an ihrer Unempfindlichkeit Einbusse erleidet. Solche Patronen sollen schnell und mit der nöthigen Vorsicht verbraucht werden.

Gelatine-Dynamit und verwandte Sprengstoffe.

Die nachstehend beschriebenen Sprengstoffe lassen sich zu Folge ihrer Zusammensetzung nicht in eine der beiden vorstehend aufgeführten Gruppen von Sprengstoffen eintheilen; man müsste sie eigentlich consequenter Weise als Sprengstoffe mit gemischter Basis bezeichnen, weil diese nur zu einem gewissen Theil verbrennlich bezw. explosiv ist.

Der bereits oben erwähnte, ebenfalls von NOBEL erfundene Gelatine-Dynamit, auch Neu-Dynamit genannt, ist eine Mischung von dünner Sprenggelatine mit einem Zumischpulver, bestehend aus 75 Thln. Salpeter, 24 Thln. Holzmehl und 1 Thl. Soda. Man fabricirt zur Zeit hauptsächlich 2 Sorten: Gelatinedynamit No. I. und II., von welchen der erstere 65 Thle. Sprenggelatine (mit einem Gehalt von 3 % Collodiumwolle), der zweite 45 Thle. Sprenggelatine (mit einem Gehalt von 2½ % Collodiumwolle) enthält. Der Gelatinedynamit No. I. führt auch den Namen Gelignite. Entsprechend ihrer Zusammensetzung ist auch ihr Wirkungswerth verschieden. Nach BALLABENE (l. c.) fabricirt man den Gelatine-Dynamit analog der Sprenggelatine, indem man in kupfernen Kesseln, welche mit Wasser von 97° geheizt sind, das Nitroglycerin auf 60° erwärmt und dann 3 % Nitrocellulose mit einem Wassergehalt von 33 % mit den Händen einmengt. Nach einstündiger Erwärmung entsteht eine syrupartige Masse, zu welcher man das Zumischpulver giebt. Letzteres besitzt auch die Fähigkeit, Nitroglycerin aufzusaugen und verhindert dadurch das Austreten von Nitroglycerin aus dem fertigen Produkt. Die Patronirung geschieht mittelst der gleichen Maschine wie bei der Sprenggelatine. Die Verwendung des Gelatine-Dynamits besteht hauptsächlich in seiner Verarbeitung zu Zündpatronen für Sprenggelatine. Diese Patronen enthalten etwa 50 Grm. Gelatine-Dynamit. Zur Zündung des Gelatine-Dynamits sind besonders starke Sprengkapseln, sogen. double-force Zündhütchen mit 0·5 Grm. Knallsatz erforderlich. Mit schwächeren Hütchen explodirt der Gelatine-Dynamit nicht vollständig und in den Explosionsgasen sind beträchtliche Mengen salpetriger Säure enthalten. Um die Gelatinirung des Nitroglycerins bei jeder Temperatur ausführen zu können, bei welcher das Nitroglycerin noch flüssig bleibt, sollen nach einem Patent der Deutschen Sprengstoff-Aktiengesellschaft (101) bis zu 10 % Pikrinsäure im Nitroglycerin aufgelöst und dann fein gemahlene Nitrocellulose von der Collodiumwollenstufe in solcher Menge eingemischt werden, dass die gewünschte Consistenz der Gelatine erreicht wird. Die Gelatinirung wird befördert durch zeitweiliges Durcharbeiten der Masse. Je nach Art der verwendeten Cellulose vollzieht sich der Process in längerer oder kürzerer

Zeit; bei reiner Tetranitrocellulose hat sich eine Behandlung von 2 Tagen als genügend erwiesen.

Die NOBEL'schen Dynamite No. 2, 3 und 4 enthalten ausser Nitroglycerin und Kieselguhr noch Holzmehl und Salpeter in wechselnden Verhältnissen, und zwar enthält No. 4 die geringste Menge Nitroglycerin. Demgemäss nimmt Brisanz und Wirkungswerth dieser Dynamite von 2—4 ab. Sie sehen sämmtlich bräunlich aus, sind plastisch und in Folge ihres niedrigeren Nitroglyceringehaltes nicht so empfindlich wie Dynamit No. 1. In den übrigen Eigenschaften sind sie dem Dynamit No. 1 ganz gleich. Sie werden wegen ihrer geringeren Brisanz hauptsächlich in Bergwerken zum Sprengen weicherer Gesteine benutzt.

Von sonstigen Nitroglycerin enthaltenden Sprengstoffen seien noch die folgenden erwähnt:

Meganit von W. SCHÜCKHER u. Comp. Derselbe besteht aus 60 Thln. Nitroglycerin, 10 Thln. nitrirtem Holz, 10 Thln. nitrirten Steinnüssen, 20 Thln. Natronsalpeter. Das Präparat wird hergestellt durch Einbringen der Zusatzstoffe in kaltes Nitroglycerin mit der Hand und durch Sieben über Messingsiebe, wodurch die mit der Erhitzung verbundene Gefahr umgangen und ein gleichartiges Gemenge erhalten wird. Das Präparat gelatinirt nicht, erhärtet deshalb auch nicht und gefriert im Winter nur äusserst selten. Es soll jederzeit mit demselben Erfolge explodiren (102). Von der gleichen Fabrik wird unter dem Namen Oriasit (nach dem ungarischen Worte *óriás*, der Riese) ein Explosivstoff von ganz ähnlicher Zusammensetzung hergestellt.

Lithofracteur von Gebr. KREBS u. Comp., bestehend aus 54½ Thln. Nitroglycerin, 14¾ Thln. Barytsalpeter, 2 Thln. Braunstein, 2 Thln. Salpeter, 2 Thln. Holzmehl, 1 Thl. Kleie, 7 Thln. Schwefel, 16¾ Thln. Kieselguhr. Diese Zuschläge sollen eine vollständigere Verbrennung (?) herbeiführen und dadurch den Sprengstoff für den Montanbetrieb verwerthbar machen. Der Lithofracteur bildet eine schwärzliche, plastische Masse, die in ihren Eigenschaften vollständig mit den Guhr-Dynamiten übereinkommt. Die Zusammensetzung dieses Sprengstoffes scheint übrigens keine constante zu sein, wenigstens differiren die Angaben über seine Bestandtheile nicht unbeträchtlich (103).

Dualin von C. DITTMAR besteht aus Nitroglycerin und nitrirten Sägespänen zu ungefähr gleichen Theilen und sieht dann dem Cellulosedynamit sehr ähnlich. Sehr häufig erhält dieser Sprengstoff jedoch einen Zusatz von Salpeter, z. B. 50% Nitroglycerin, 30% Sägespänen, 20% Salpeter. In solcher Zusammensetzung ist das Dualin nichts weiter als ein Dynamit No. 2, nur von schlechterer Qualität, es unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass es auch in gefrorenem Zustande von Knallquecksilber detonirt wird.

BRAIN's Sprengpulver ist eine Mischung von 40% Nitroglycerin mit einem Chloratpulver. Nach N. ENGELS (104) setzt sich dasselbe zusammen aus 40 Thln. Nitroglycerin, 18 Thln. chlorsaurem und 18 Thln. salpetersaurem Kali, 12 Thln. gemahlener Holzkohle, 12 Thln. Holzmehl. Das Pulver hat ganz das Aussehen des Lithofracteurs und auch fast die gleichen Eigenschaften. Wegen seiner grossen, den Dynamit übertreffenden Brisanz eignet es sich zum Sprengen harten Gesteins, doch hat dieses Sprengmittel keine weitere Verbreitung gefunden.

Carbo-Dynamit von REID und BORLAND enthält 90 Thle. Nitroglycerin und 10 Thle. Korkkohle.

Stonite von SCHMIDT und BICHEL besteht aus 68 Thln. Nitroglycerin, 20 Thln. Kieselguhr, 4 Thln. Holzmehl, 8 Thln. Kalisalpeter.

Dynamit von VONGES (Frankreich) wird zusammengesetzt aus 75 Thln. Nitroglycerin, 20·8 Thln. Randanit (ein in Puy de Dôme und Algier amorph vorkommendes, aus einem Kieselsäurehydrat bestehendes Mineral), 3·8 Thln. Quarz, 0·4 Thln. kohlensaurer Magnesia.

Lignose von v. TRÜTSCHLER-FALKENSTEIN ist ebenfalls eine Mischung von Nitroglycerin mit nitrirtem Holzmehl (105). Diesem Sprengstoff nahe verwandt ist das Sebastin, welches bei dem RAVACHOL'schen Attentate in der Rue de Clichy in Paris verwendet wurde. Die dort benutzte Sprengladung bestand aus 15 Dynamit- und ebensoviel Sebastin-Patronen. Die Zusammensetzung des Sebastins wird wie folgt angegeben: 50 Thle. Nitroglycerin, 10 Thle. Nitrocellulose, 15 Thle. Kohlenpulver, 10 Thle. Kalisalpeter, 3 Thle. doppeltkohlensaures Natron, 10 Thle. Bleisuperoxyd, 2 Thle. Paraffin (106).

Mit den Namen NOBEL's Sprengpulver und Coloniapulver von WASSERFUHR in Köln sind zwei Sprengstoffe belegt, welche in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich sind und beide als Basis Schwarzpulver enthalten, welches mit Nitroglycerin (30—35%) gemischt ist.

Ein Explosivstoff von merkwürdiger Zusammensetzung ist der Petralit von R. SJÖBERG (107). Derselbe soll bestehen aus 60 Thln. eines Gemisches von Nitroglycerin, Nitroceryl (aus chinesischem Wachs) und Nitrocetyl (aus Walrat), 16 Thln. Salpeter, 1 Thl. gereinigtem Wallrat, 1 Thl. Calciumcarbonat, 6 Thln. Nitrocellulose und 16 Thln. präparirter Holzkohle.

Die rheinische Dynamitfabrik zu Opladen hat durch Auflösen einiger Procente Naphtalin in Nitroglycerin einen Sprengstoff hergestellt, welcher mit dem Namen Pantozollit belegt wurde (107a).

Unter Ammoningelatine und Extradynamit sind Gelatinedynamite zu verstehen, welche bei der Bereitung einen Zusatz von Ammoniaksalpeter erhalten haben.

In Amerika werden unter theilweise sehr volltönenden Namen eine Reihe ganz ähnlich zusammengesetzter Sprengstoffe, wie die aufgeführten, fabricirt, von denen die folgenden namhaft gemacht seien (108):

Herculespowder: 40 Thle. Nitroglycerin, 45 Thle. Natronsalpeter, 11 Thle. Holzstoff, 1 Thl. Kochsalz, 1 Thl. kohlensaure Magnesia, 2 Thle. Wasser.

Vulcanpowder: 30 Thl. Nitroglycerin, 52·5 Thle. Natronsalpeter, 7 Thle. Schwefel, 10·5 Thle. Holzkohle.

Safetynitropowder: 68·81 Thle. Nitroglycerin, 18·35 Thle. Natronsalpeter, 12·84 Thle. Holzstoff.

Judsonpowder: 5 Thle. Nitroglycerin, 64 Thle. Natronsalpeter, 16 Thle. Schwefel, 15 Thle. Cannelkohle.

Vigorit: 30 Thle. Nitroglycerin, 49 Thle. chlorsaures Kali, 7 Thle. Kalisalpeter, 9 Thle. Holzstoff, 5 Thle. kohlensaure Magnesia. Wie man sieht, ist dieser sogen. Vigorit nichts weiter als in der Dosirung etwas abgeändertes BRAIN's Sprengpulver.

Atlas Powder: 75 Thle. Nitroglycerin, 2 Thle. Natronsalpeter, 2 Thle. kohlensaure Magnesia, 21 Thle. Holzfaser. Uebrigens kommen unter dem Namen Atlaspulver auch noch andere Mischungen in den Handel, so z. B. ein Produkt, welches nach F. N. ENGELS aus 14 Thln. Schiessbaumwolle, 14 Thln. nitrirtem Holzstoff, 10 Thln. Nitrostärke und 62 Thln. Nitroglycerin besteht (109).

SPRENGEL'sche Sprengstoffe.

Diese besondere Gruppe von Sprengstoffen, welche auch als saure Sprengstoffe bezeichnet werden, wurden schon im Jahre 1873 von H. SPRENGEL hergestellt (110). Dieselben enthalten als wirksame Bestandtheile wirkliche Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, so z. B. verschiedene Nitrirungsstufen des Benzols, Toluols, Naphtalins, Pikrinsäure und verwandte Körper.

Der älteste Repräsentant dieser Sprengstoffklasse ist der Hellhoffit, nach seinem Erfinder A. HELLHOFF in Berlin genannt (111). Indessen führt, wie J. TRAUZL (112) überzeugend nachwies, dieses Produkt seinen Namen mit Unrecht, da es nichts weiter als eine Nachahmung der alten SPRENGEL'schen Sprengstoffe ist. Nach MARGRAF (113) besteht der Hellhoffit aus 1 Thl. Dinitrobenzol und 1·5 Thln. Salpetersäure oder aus 1 Thl. Nitrobenzol und 2·5 Thln. Salpetersäure, welch' letztere Mischung der einfacheren Herstellung wegen bevorzugt wird. Es liegt auf der Hand, dass die Patronirung eines flüssigen und dazu noch freie Salpetersäure enthaltenden Sprengstoffes Schwierigkeiten bot, welche man auf verschiedene Weise zu heben suchte. Die braunrothe Flüssigkeit wurde in Glasfläschchen oder in mit Wasserglas getränkte Papphülsen gefüllt, welche einen von einer Röhre durchsetzten Bleipfropfen erhielten. Da das Arbeiten mit so steifen Patronen unbequem war, so liess man den Hellhoffit durch Kieselguhr aufsaugen, welcher in Hülsen gefüllt war (Guhrhellhoffit). Der so hergestellte Sprengstoff ist gegen Schlag und Stoss unempfindlich, im Feuer verbrennt er ruhig, dagegen zersetzen sich die Patronen so leicht, dass sie schon nach 2 Monaten unbrauchbar werden. In seiner Wirkung soll der Hellhoffit den Dynamit übertreffen, auch wird er erst bei sehr niederer Temperatur fest, braucht aber zur sicheren Herbeiführung der Explosion sehr starke Sprengkapseln mit einer Ladung von 1—1·5 Grm. Knallsatz. Uebrigens ist der flüssige Hellhoffit doch auch, wenigstens versuchsweise, zu Granatfüllungen verwendet worden.

Die Uebelstände, welche mit der Benutzung des Hellhoffits verbunden waren, führten zur Anfertigung eines Sprengmittels, welches mit dem Namen Carbonit belegt wurde. Ueber die Zusammensetzung des Carbonits scheinen genaue Daten noch nicht in die Oeffentlichkeit gedrungen zu sein. Er soll aus Nitrobenzol, Kalisalpeter, Schwefel und Kieselguhr bestehen; zeichnet sich also dadurch vortheilhaft vor dem Hellhoffit aus, dass er keine freie Säure enthält. Der Carbonit ist von graubrauner Farbe, auch bei niederer Temperatur plastisch und hat ein spec. Gew. von 1·3. Durch offene Flamme entzündet brennt er ruhig und langsam ab. Gegen Stoss und Schlag soll er sich ebenfalls unempfindlich zeigen, verliert aber in Wasser liegend seine Explosionskraft. In der Wirkung soll er dem Guhrdynamit gleichstehen, auch wird er durch gewöhnliche stärkere Zündhütchen zur Detonation veranlasst.

Von neueren Sprengstoffen, welche seit dem Jahre 1886 bekannt geworden sind, mögen die folgenden hier Erwähnung finden:

C. E. BICHEL behandelt Harzöle und schwere Theeröle, deren Siedepunkt zwischen 120 und 200° liegt, mit Schwefel in der Siedehitze am Rückflusskühler und vermischt diese »geschwefelten« Oele mit verschiedenen Nitroprodukten. Ein Gemisch aus 1 Thl. geschwefeltem Theeröl, 0·5 Nitrocumol und 8—10 Thln. Natronsalpeter soll einen guten Sprengstoff abgeben. BICHEL nennt diese Sprengstoffe Roburite (114).

Gleichfalls unter dem Namen Roburit ist ein Sprengstoff bekannt und auch vielfach verwendet worden, welcher nach C. ROTH (115) folgendermaassen her-

gestellt wird: 1 Thl. Naphtalin wird mit 5 Thn. Natronsalpeter und 6 Thln. conc. Schwefelsäure 3 Stunden lang erwärmt, das entstandene Nitronaphtalin gewaschen, getrocknet, mit 0·8 Thln. chlorsaurem Kali vorsichtig vermischt und der Mischung allmählich und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 5 Thl. conc. Salzsäure zufliessen gelassen; oder es werden 5 Thle. Theer in ein Gemisch von 15 Thln. Salpetersäure von 1·45 spec. Gew. und 12 Thln. Salzsäure unter Kühlung eingetragen, schliesslich erwärmt und je 1 Thl. der entstandenen plastischen Masse in einem Gemisch von 5 Thln. Salpetersäure und 15 Thln. Schwefelsäure nachnitrirt. Die so gebildeten Chlornitroprodukte werden mit chlorsaurem Kali, Salpeter oder ähnlichen Körpern gemischt, z. B. 1 Thl. Chlornitronaphtalin mit 2 Thln. Salpeter.

Zur Herstellung des Securits von F. Schoeneweg sollen Ammoniaksalpeter und oxalsaures Kali oder Ammoniak in Wasser gelöst, dann wieder eingedampft und bei 80° getrocknet werden. Diesem Gemisch werden 10 Thle. Nitrobenzol oder 20 Thle. Binitrobenzol zugefügt.

Durch Zusammenmischen von Ammoniaksalpeter, Nitronaphtalin, Paraffin, chlorsaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen sollen nach R. Sjöberg Sprengstoffe erhalten werden, welche mit dem Namen Romit belegt sind.

Mit dem Namen Bellit (116) wird ein von C. Lamm erfundenes Sprengmittel bezeichnet, welches sich aus 1 Thl. Dinitrobenzol und 1·9 Thln. Ammoniaksalpeter oder aus 1 Thl. Trinitronaphtalin und 2·57 Thln. Ammoniaksalpeter zusammensetzt. Die Bestandtheile werden in einer mit Dampf geheizten Trommel zusammengeschmolzen und dann vor dem völligen Erkalten in Patronen gepresst Die Patronen sind bei gewöhnlicher Temperatur hart, schmelzen aber bei 90° und haben ein spec. Gew. von 1·25. Dieser Sprengstoff hat grosse Aehnlichkeit mit einer von P. A. Favier (117) im Jahre 1884 angegebenen aus Schiesspulver und Nitronaphtalin bestehenden Mischung, welche vor dem Pulver den Vorzug geringerer Hygroscopicität haben soll.

In der österreichisch-ungarischen Armee ist seit einiger Zeit an Stelle des Dynamits ein neuer Sprengstoff, der Ecrasit (118), eingeführt, welcher wesentlich aus dem Ammonsalze des Trinitrokresols bestehen soll und von den Chemikern Kubin und Siersch der Nobel'schen Dynamitfabrik in Pressburg entdeckt wurde. Der Ecrasit wurde schon vor mehreren Jahren zur Füllung von Granaten verwendet, ist jedoch jetzt auch als Normalsprengstoff für die Genietruppe eingeführt. Er ist von schwefelgelber Farbe, fühlt sich fettig an und kann durch Pressen mit hölzernen Stempeln leicht in Patronen geformt werden. Er soll gegen Stoss und Reibung, sogar gegen Gewehrschüsse, wie auch gegen Nässe und Temperaturunterschiede unempfindlich sein, bei 100° schmelzen und, direkter Hitze ausgesetzt oder mit der Flamme in Berührung gebracht, blos abbrennen. Er soll doppelt so starke Wirkung wie Dynamit besitzen, braucht aber, um mit Sicherheit zur Explosion gebracht zu werden, Zündhütchen mit 2 Grm. Füllung. Uebrigens ist das Trinitrokresol schon mehrfach zu Sprengstoffen in den letzten 6 Jahren benutzt worden und macht wahrscheinlich auch den Hauptbestandtheil des französischen Explosivstoffes Cresylite aus.

Neuerdings wird in Frankreich und England als angeblich neuer Sprengstoff ein Produkt fabricirt, welches Ammonit oder auch Grisounite genannt wird. Eigentlich ist es nichts anderes als das vorhin erwähnte Favier'sche Explosiv

oder Bellit. Es sollen, wie GUTTMANN (119) aus dem »Geniecivil« 1891 entnimmt, in Frankreich jetzt 5 Sorten dieses Explosivstoffes hergestellt werden:

Grisounite für Flöze (Explosionswärme 1480°)	Ammonnitrat	95·5
	Trinitronaphtalin	4·5
Grisounite für Gestein (Explosionswärme 1785°)	Ammonnitrat	92·0
	Dinitronaphtalin	8·0
FAVIER's Pulver No. 2	Ammonnitrat	87·0
	Dinitronaphtalin	13·0
FAVIER's Pulver No. 1	Ammonnitrat	44·0
	Natriumnitrat	40·0
	Dinitronaphtalin	16·0
FAVIER's Pulver No. 3	Natriumnitrat	75·0
	Mononitronaphtalin	25·0

Zu den bei der Herstellung moderner Sprengstoffe Anwendung findenden Nitrokörpern ist seit einiger Zeit auch das α-Trinitrotoluol getreten. Die explosiven Eigenschaften dieser Substanz sind im vergangenen Jahre von HÄUSSERMANN genauer studirt worden, und derselbe giebt auch ein brauchbares Verfahren, ausgehend von o-p-Dinitrotoluol, zur Darstellung des 1, 2, 4, 6 Trinitrotoluols an (120).

Es ist bekannt, dass man sich seit geraumer Zeit bestrebt, die explosiven Eigenschaften der Pikrinsäure (symmetrisches Trinitrophenol) und deren Salze für die Zwecke der Sprengtechnik zu verwerthen. Es ist auch sicher, dass heute in allen grösseren Militärstaaten Pikrinsäure und Pikratmischungen sowohl als Treib- wie als Sprengmittel zur Erprobung und Einführung gelangt sind. Aus naheliegenden Gründen ist aber über den Stand der Versuche, über Zusammensetzung der verwendeten Pulver und die mit denselben erzielten Resultate nichts Bestimmtes in die Oeffentlichkeit gedrungen. Einen, wenn auch nur ganz oberflächlichen Ueberblick über die Art, in welcher die Pikrinsäure zu brauchbaren Sprengstoffen verarbeitet werden kann, gewährt das Patent No. 38734 von E. TURPIN (121). Derselbe schlägt folgende Behandlungsweise der pulverförmigen Pikrinsäure vor, welche deren Unempfindlichkeit gegen äussere Einflüsse noch weiter erhöhen soll: 1. Pressen in Patronen; 2. Vermischen mit einer Lösung arabischen Gummis oder mit schweren Oelen (?) und nachheriges Trocknen; 3. Vermischen mit einer 3- oder 5proc. Collodiumgallerte in Aether-Alkohol. Diese Verarbeitungsweise der Pikrinsäure ist schon vor TURPIN von den Hauptleuten LOCARD und HIRONDART in der Kanonengiesserei in Bourges empfohlen worden. Das Produkt wurde bei der französischen Armee unter dem Namen Melinit als Sprengmittel und zu Granatfüllungen eingeführt. Es erscheint aber zweifelhaft, ob dieses Explosivmittel genügende Haltbarkeit besitzt. Der Melinit soll in geschlossenen Behältern durch 3 Grm. Knallsilber zur Explosion zu bringen sein. 4. Die Pikrinsäure wird in einem Gefäss mit Doppelboden, welches durch überhitzten Dampf oder in sonst geeigneter Weise erwärmt wird, bei einer Temperatur von 130 bis 145° geschmolzen. Hierdurch wird die Pikrinsäure zum höchsten Grade der Unempfindlichkeit gebracht. Im Freien wird diese geschmolzene Pikrinsäure selbst durch eine mitten in der Masse befindliche Sprengkapsel mit 3 Grm. Knallsilberfüllung nicht zur Explosion gebracht; nur wenn die Masse in einen Behälter eingeschlossen, also z. B. als Füllung einer Granate verwendet wird, erfolgt unter den angegebenen Bedingungen die Explosion. Angeblich soll die geschmolzene Pikrinsäure so unempfindlich gegen Stoss sein, dass mit derselben gefüllte Granaten, welche mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 600 Metern ver-

feuert wurden, beim Aufschlag nicht crepirten. Dagegen ist die Wirkung eine ganz ausserordentliche, wenn beim Aufschlagen des Geschosses zuerst eine Sprengkapsel zur Einleitung der Explosion entzündet wird. Die geschmolzene Pikrinsäure wird in Formen gegossen, welche sich nach der Art der Verwendung richten. Diese Formen werden, um zu rasche Abkühlung zu vermeiden, vor dem Eingiessen der Pikrinsäure auf 100° angewärmt. Für Geschossfüllungen kann die Pikrinsäure als comprimirtes Pulver, besser aber geschmolzen Verwendung finden, weil sie in letzterer Form leichter durch enge Oeffnungen in den Hohlraum des Geschosses zu bringen ist. Gemische von Pikraten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder Nitroverbindungen mit Nitraten oder Chloraten kann man nach TH. CHANDELON (122) je nach der Dosirung sowohl zur Erzeugung von Schiesspulvern, wie auch als Sprengmittel verwenden. Die mit Nitraten hergestellten Gemische bezeichnet CHANDELON als Nitrocatactine, jene mit Chloraten als Chlorcatactine. Für Schiesspulver giebt er folgende Mischungen an: 1 Thl. pikrinsaures Benzol mit 1·4079 bis 2·771 Thln. salpetersaures Ammoniak oder äquivalenten Mengen anderer Nitrate; oder 1 Thl. pikrinsaures Nitrobenzol, bezw. 1 Thl. pikrinsaures Dinitrobenzol bezw. 1 Thl. pikrinsaures Mononitronaphtalin mit 1·206 bis 2·5355 bezw. 0·7053 bis 1·9118 bezw. 1·393 bis 2·724 Thln. Ammoniumnitrat. Die Brisanz dieser Pulversorten kann gesteigert werden durch Zusatz von Chloraten, deren Menge 12—13 % aber nicht übersteigen darf.

Als Sprengpulvermischungen sollen sich eignen:

Pikrinsaures Dinitrobenzol . . .	34·6	33·8	—	—
Pikrinsaures Nitronaphtalin . . .	—	—	28·2	27·5
Salpetersaures Ammonium . . .	39·4	—	44·9	—
Salpetersaures Natrium	—	40·2	—	45·6
Kaliumchlorat	26·0	26·0	26·9	26·9

Auch bei diesem Verfahren wird die Pikrinsäure in einem durch Dampf oder heisse Luft geheizten Kessel geschmolzen, und die Sauerstoffträger unter Umrühren zugegeben. Die leichtflüssigen Gemische können direkt in Formen gegossen werden. Dickflüssige Mischungen lässt man erstarren, schlägt die Masse in Stücke und körnt sie in geeigneter Weise.

Von älteren Pikratpulvern seien noch erwähnt: Das Sprengpulver von BORLINETTO (123), bestehend aus 10 Thln. Pikrinsäure, 10 Thln. Natronsalpeter und 8·5 Thln. Kaliumbichromat.

Zur Darstellung der Pulver, welche seiner Zeit in der Fabrik zu Le Bouchet in 4 Sorten für Gewehre, Geschütze und zur Füllung von Projektilen hergestellt wurden, verwandte DESIGNOLLE (124) Kaliumpikrat gemischt mit Salpeter. Für das Gewehrpulver stieg der Gehalt an pikrinsaurem Kali bis zu 20 %, im Geschützpulver schwankte derselbe zwischen 8 und 15 %, im Sprengpulver waren bis zu 90 % Pikrat enthalten. Die Gemengtheile dieser Pulver wurden unter Zugabe von Wasser in Stampfmühlen zerkleinert, gemischt, der Satz alsdann in hydraulischen Pressen verdichtet, hierauf gekörnt, durch Siebe sortirt und schliesslich polirt und getrocknet. Die Verdichtung wurde jeweils unter verschiedenem Drucke bewirkt je nach der zu erzielenden Verbrennungsgeschwindigkeit.

Kurz nach DESIGNOLLE schlug BRUGÈRE (125) das pikrinsaure Ammoniak gemischt mit Salpeter für die Fabrikation langsam brennender Pulver vor. Als beste Mischung für Schiesspulver empfahl er 54 Thle. pikrinsaures Ammoniak und 46 Thle. Kalisalpeter.

Diazoverbindungen.

Die ausserordentliche Explosibilität einiger Diazoverbindungen gab Veranlassung zu versuchen, ob dieselben auch als Sprengstoffe verwendbar seien, doch steht der Einführung vor allem die gefährliche Handhabung entgegen.

Schon im Jahre 1867 liessen sich CARO und GRIESS (126) in England ein Verfahren zur Herstellung von chromsaurem Diazobenzol patentiren. Man dachte damals daran, Diazoverbindungen an Stelle des Knallquecksilbers zur Zündhütchenfüllung zu verwenden.

Neuerdings werden von P. SEIDLER (127) Diazosulfosäuren, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfosäuren von Amido- bezw. Amidoazoverbindungen entstehen und die Gruppe $-N=N-SO_3$ enthalten, als Sprengstoffe empfohlen. Sie sollen sich vor anderen Diazoverbindungen durch relativ grosse Beständigkeit auszeichnen und mit Chloraten oder Nitraten gemischt brauchbare Treibmittel abgeben; auch lassen sie sich anderen Sprengstoffen z. B. Dynamit zumischen.

Chemische und physikalische Untersuchung der brisanteu Sprengstoffe (128).

Analog der Untersuchung des Pulvers wird man, sofern es sich um Untersuchung von Schiessbaumwolle und dieser verwandter Produkte handelt, zuerst eine Prüfung der äusseren Eigenschaften des betreffenden Sprengstoffes, sowie eine Ermittelung des spec. Gew. auf bekannte Weise vornehmen. Hierauf extrahirt man eine Probe des Explosivstoffes mit Wasser, um sich vom Vorhandensein wasserlöslicher Beimengungen wie Chloraten, Nitraten u. s. w. zu überzeugen. Den extrahirten Sprengstoff trocknet man und prüft ihn unter dem Mikroskope, wodurch sich die verschiedenen Arten von Nitrokörpern leicht unterscheiden lassen.

Zur quantitativen Untersuchung stellt man sich eine sorgfältig zerkleinerte und durchmischte Durchschnittsprobe her, von etwa 100 Grm., welche man bei 40° trocknet. Die Feuchtigkeitsbestimmung ist nothwendig, da alle Zahlenangaben auf lufttrockne Substanz bezogen werden. Einen aliquoten Theil dieser Probe im Gewichte von etwa 5 Grm. übergiesst man mit Aether-Alkohol (2 Thle. wasserfreier Aether, 1 Thl. absoluter Alkohol) und löst auf diese Weise die niedriger nitrirten Antheile der Schiessbaumwolle auf. Den unlöslichen Rückstand filtrirt man ab, wäscht aus und trocknet; er besteht aus sogen. Trinitrocellulose und nicht nitrirter Cellulose. Hierauf behandelt man diesen Rückstand wiederholt mit überschüssiger concentrirter Schwefelnatriumlösung, wäscht auf einem gewogenen Leinenfilter mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich wieder mit Wasser aus und trocknet bei 40°. Schliesslich wird der gewogene Rückstand eingeäschert. Auf diese Weise ist es möglich, den Gehalt an eigentlicher Schiessbaumwolle, löslicher Schiessbaumwolle, nicht nitrirter Cellulose und an Aschenbestandtheilen zu ermitteln. Eine zweite Probe behandelt man mit verdünnter Salzsäure und ermittelt dadurch den Gehalt an kohlensaurem Kalk. In einer dritten Probe bestimmt man den Gehalt an Gesammtasche dadurch, dass man die Probe in einer Platinschale mit geschmolzenem Paraffin übergiesst und dann verascht. In einer vierten Probe bestimmt man den Gesammtstickstoffgehalt, und eine fünfte Probe wird durch Auslaugen mit Wasser von eventuell vorhandenem Salpeter und mit verdünnter Salzsäure von kohlensaurem Kalk befreit und dann darin der der Nitrocellulose

entsprechende Stickstoffgehalt ermittelt. Diese Stickstoffbestimmungen dürften jetzt allgemein im LUNGE'schen Nitrometer, bezw. im LUNGE'schen Gasvolumeter (129) vorgenommen werden. Auch der HEMPEL'sche Apparat (130) kann für diese Zwecke benutzt werden. Ein ebenfalls brauchbares aber umständlicheres Verfahren zur Ermittelung des Stickstoffs besteht darin, den Sprengstoff mit einer Lösung von Eisenchlorür zu zersetzen und das sich abscheidende Stickoxyd über Natronlauge aufzufangen und zu messen.

Für die Untersuchung der Dynamite, Sprenggelatinen und verwandter Körper eignet sich am besten das folgende Verfahren: Die getrocknete Probe wird mit Aether extrahirt und die ätherische Flüssigkeit im Wasserbade bei 30—40° abdestillirt. Der Rückstand wird im Vacuum getrocknet und gewogen. Hat man ein gelatinirtes Produkt zu untersuchen, so behandelt man die Probe mit Aether-Alkohol, fällt in der Lösung die Nitrocellulosen der Collodiumwollestufe mit Chloroform, filtrirt diese ab und bestimmt durch Verdunsten des Filtrates vorhandenes Nitroglycerin oder Nitrobenzol. Ist Kampher vorhanden, so wird dieser aus dem nach dem Verdunsten des Aether-Alkohols verbleibenden Rückstande mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Der beim Extrahiren der ursprünglichen Probe verbliebene Rückstand wird getrocknet, gewogen und dann mit heissem Wasser ausgelaugt; Nitrate, Chlorate u. s. w. gehen in die wässrige Lösung und können darin bestimmt werden. Der unlösliche Rückstand wird gewogen und stellt die Menge des in dem Sprengstoff vorhandenen Saugstoffes dar. Durch Glühen und nachheriges Wägen des unverbrannten Theiles kann man erfahren, wie viel organische Substanz dieser Saugstoff enthielt. In analoger Weise werden auch die rauchschwachen Pulver untersucht.

Es ist in dieser Abhandlung wiederholt darauf hingewiesen worden, dass es für die Beurtheilung der Brauchbarkeit eines Sprengstoffes von Wichtigkeit ist zu wissen, ob derselbe genügend beständig ist und bei welcher Temperatur er sich entzündet. Ueber die Beständigkeit eines Sprengstoffes verschafft man sich ein Urtheil durch die sogen. Stabilitätsprobe. Das Princip dieser Probe besteht darin, dass man den Sprengstoff in einem Proberöhrchen längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und beobachtet, nach welcher Zeit eine Bräunung (Bläuung) eines eingehängten Streifen Jodkaliumstärkepapieres eintritt. Es sind für die verschiedenen Sprengstoffe verschiedene Normen derart festgestzt, dass der Sprengstoff das Erhitzen auf die vereinbarte Temperatur eine bestimmte Zeit hindurch aushalten muss, ohne dass eine Reaction auf das Reagenspapier zu beobachten ist. Der Versuch wird z. B. bei Nitrocellulose derart ausgeführt, dass man eine Probe von ungefähr 1 Grm. leicht zusammengedrückt (comprimirte Schiessbaumwolle muss geschabt werden) in ein Proberöhrchen von 16 Millim. Durchmesser und 14—15 Centim. Länge giebt und dasselbe in ein Wasserbad einhängt, dessen Temperatur genau auf 80° regulirt worden ist. Das Proberöhrchen ist mit einem Korke lose verschlossen, in welchem ein Platindraht steckt, an dem ein Streifen Jodkalium- oder Jodzinkstärkepapier, welches mit 40proc. chemischreinem Glycerin befeuchtet ist, hängt. Wasser kann zum Befeuchten des Reagenspapieres nicht verwendet werden, weil es zu rasch verdunstet. Man beobachtet nun, wieviel Minuten verstreichen, bis an dem Papiere eine Bräunung bemerkbar ist. Die Anforderungen, welche an die Stabilität eines Sprengstoffes gestellt werden, hängen natürlich von den Abmachungen zwischen Käufer und Fabrikant ab; bei Schiesswollepräparaten wird gewöhnlich verlangt, dass bei der Erhitzung auf 80° während 10 Minuten keine Farbenänderung des Jodkaliumstärkepapieres

eintreten darf. Die preussische Regierung verlangt für die militärische Schiesswollemunition, dass sich beim Erhitzen auf 80° während 25 Minuten keine Reactionszone (schwach braune Linie) zwischen dem trocknen und feuchten Theile des Reagenspapieres zeigen darf. In Deutschland fabricirter Dynamit darf in England nur eingeführt werden, wenn sein Nitroglycerin bei einer Temperatur von 160° F. nach 15 Minuten noch keine oder nur äusserst schwache Reaction auf dem Reagenspapier hervorruft. Hierbei sei bemerkt, dass die Stabilitätsprobe direkt am Dynamit nicht vorgenommen werden kann, sich vielmehr auf das aus dem Dynamit abgeschiedene Nitroglycerin zu erstrecken hat. Die Abscheidung des Nitroglycerins zu diesem Zwecke geschieht in einfacher Weise dadurch, dass man in ein cylindrisches, am unteren Ende ausgezogenes Glasröhrchen Dynamit nicht zu fest einpresst, ein Proberöhrchen untersetzt und nun auf den Dynamit 90° warmes, destillirtes Wasser giesst. Das heisse Wasser deplacirt das Nitroglycerin ziemlich rasch, man fängt von letzterem etwa 2 Cbcm. in dem Proberohre auf und macht damit die Stabilitätsprobe. Gut gewaschenes Nitroglycerin wird beim Erhitzen auf 80° auch nach Ablauf einer Stunde noch keine Reaction auf dem Probepapier erkennen lassen. Diese zeigt sich bei Anwesenheit geringer Spuren von Säure immer zuerst auf der Grenze zwischen dem trockenen und feuchten Theile des Papieres in Form einer braunen Linie, welche bei längerer Einwirkung und Vorhandensein grösserer Säuremengen immer breiter wird und schliesslich ihre Farbe in Blau ändert. Um mehrere Proben neben einander ausführen, sowie gleichmässige Erhitzung und Regulirung der Temperatur vornehmen zu können, sind verschiedene Apparate zur Ermittelung der chemischen Stabilität der Sprengstoffe construirt worden, die aber alle auf gleichem Princip beruhen. Die gebräuchlichsten sind die Apparate von HESS (131), HAGEN (132), TRAUZL (133) und BEIN (134). Die Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Sprengstoffe explodiren, geschieht am zweckmässigsten dadurch, dass man von Dynamit ein linsengrosses Stück, von Sprenggelatine eine Stück in der Grösse einer halben Linse, von Nitroglycerin 2 Tropfen, von Nitrocellulose 0·1 Grm. in ein Proberöhrchen giebt, welches in einem Oelbade erhitzt wird. Die Erhitzung geschieht durch einen starken Gasbrenner derart, dass die Temperatur in der Minute um 5° steigt. Man beobachtet die Temperatur des Oelbades, sobald Verpuffung eingetreten ist, und bezeichnet diese als Explosions- bezw. Entzündungstemperatur des betreffenden Präparates. In neuester Zeit hat WILLOUGHBY WALKE (135) Entzündungstemperaturen verschiedener Explosivstoffe betimmt, indem er eine Patrone des Sprengstoffes in einer Umhüllung von dünnem Kupfer in geschmolzenes Zinn oder Paraffin tauchte. In nachstehender Tabelle sind einige der von ihm gefundenen Zahlen angegeben:

	Entzündungstemperatur
Gepresste Schiesswolle	186—201°
„ „ lufttrocken	137—139°
„ „ bei 65° getrocknet .	136—141°
Collodiumwolle luftrocken	186—191°
„ anderes Muster	197—199°
Nitroglycerin	203—205°
Dynamit No. I.	197—200°
Sprenggelatine	203—209°
„ mit Kampher	174—182°
Knallquecksilber	175—181°

	Entzündungstemperatur
Pikratpulver von Hill	273—283°
Atlas-Pulver	175—185°

Ermittelung der Kraft der Explosivstoffe.

Während, wie bereits gelegentlich der Beschreibung der sogen. Pulverproben erwähnt wurde, eine grosse Anzahl brauchbarer Apparate existirt, um die Tauglichkeit und Leistungsfähigkeit von Treibmitteln für Feuerwaffen zu beurtheilen, besitzen wir zur Zeit noch kein Instrument, welches gestattet, die Kraft der Sprengmittel so zu messen, dass die Resultate der Versuche für die verschiedenen Explosivstoffe unter einander vergleichbar wären. Wesentlich für einen Apparat zur Prüfung der von Explosivstoffen entwickelten Kraft ist, dass der zu untersuchende Sprengstoff darin vollständig detonirt, ehe die gebildeten Gase entweichen können und von den letzteren überhaupt nur möglichst geringe Mengen z. B. durch den Zündkanal einen Ausweg finden. Bis jetzt findet für sogen. direkt explodirende Sprengstoffe, wie z. B. Pulver, insbesondere der Guttmann'sche (136) Kraftmesser Verwendung. Dieser Apparat ist aus gutem gehärteten, in Oel angelassenem Bessemerstahl angefertigt. In diesem Apparat wird die Verlängerung bestimmt, welche zwei Bleicylinder erfahren, die in Folge der Explosion in conische Ansatzstücke hineingepresst werden. Die Verlängerung ist der entwickelten Kraft des Sprengstoffes proportional und wird mit einer Schubleere gemessen. Dieses Maass vergleicht man dann mit den Ergebnissen eines Normalsprengstoffes, gewöhnlich Schwarzpulver. Der Guttmann'sche Apparat giebt sehr genaue Resultate, was schon daraus erhellt, dass auf demselben Pulver von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Korngrösse, welche zwar beim Sprengen gleiche Kraft ausüben, aber auf allen anderen Apparaten in Folge der Verschiedenheit ihrer Brisanz verschiedene Versuchsresultate ergeben, gleichlange Bleikegel erzeugen. Für indirekt explodirende Sprengstoffe, wie Dynamit u. s. w., bedient man sich am zweckmässigsten der Trauzl'schen Bleiprobe (137). In einer aus Gusseisen hergestellten Giessform giesst man sich Bleiblöcke von 220 Millim. Höhe und Durchmesser, welche eine Bohrung von 110 Millim. Tiefe und 20 Millim. Durchmesser haben. In diese Bohrung bringt man genau 20 Grm. des zu untersuchenden Sprengstoffes, giebt einen Besatz von trocknem Sand und feuert mit Hülfe einer Zündschnur ab. Eigentlich müsste im Bleicylinder ein kugelförmiger Hohlraum entstehen, da aber durch den von der Zündschnur gebildeten Hohlraum Gase entweichen, auch der Besatz geringeren Widerstand bietet als das Blei, so entsteht nur eine flaschenförmig ausgebauchte Höhlung. Der Kubikinhalt derselben wird durch Ausmessen mit Wasser bestimmt, derselbe ist um so grösser, je bedeutender die vom untersuchten Sprengstoff entwickelte Kraft war. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, eine grössere Anzahl Bleicylinder ein und derselben Schmelzung vorräthig zu halten, sowie einen Normalsprengstoff (75proc. Guhrdynamit) zu probiren und damit zu vergleichen.

Um einen Vergleich der Wirkung der verschiedenen Sprengstoffe zu ermöglichen, ist im nachfolgenden eine von Macrobert's(138) zusammengestellte Tabelle wiedergegeben. Derselbe verwendet zu seinen Versuchen das ballistische Pendel und berechnet aus dem Rückschlage die Energie des betreffenden Sprengstoffes, von welchem er immer 10 Grm. explodiren lässt. Die Energie drückt Macrobert in Fusspfund aus, in der Tabelle ist dieselbe in Kilogrammmeter umgerechnet.

Explosivstoff	Zusammensetzung	Procent-gehalt	Energie in Kgrm.-Metern
Dynamit No. 1	Kieselguhr	25	1369
	Nitroglycerin	75	
Sprenggelatine No. 1	Nitroglycerin	92	2098
	Collodiumwolle	8	
Nitroglycerin	Nitroglycerin	100	1884
Gelatine-Dynamite	Nitroglycerin 92·3 §	80	1805
	Collodiumwolle 7·7 §		
	Kalisalpeter	14	
	Holzmehl	6	
Gelignite	Nitroglycerin 94·85 §	60	1507
	Collodiumwolle 5·15 §		
	Kalisalpeter	28	
	Holzmehl	12	
Knallsatz	Chlorsaures Kali	20	798
	Knallquecksilber	80	
Knallquecksilber	Dasselbe	100	487
Ammoniakpulver	Salpetersaures Ammon	91·82	1176
	Holzmehl	5·72	
	Schwefel	3·00	
Ammonnitratpulver	Salpetersaures Ammon	69·43	1309
	Pikrinsäure	30·57	
Kalisalpeter und Pikratpulver	Kalisalpeter	53·55	967
	Pikrinsäure	46·55	
Natronsalpeter und Pikratpulver	Natronsalpeter	72·13	536
	Pikrinsäure	27·87	
Dasselbe	Natronsalpeter	49·12	1012
	Pikrinsäure	50·88	
Dasselbe	Natronsalpeter	44·59	997
	Pikrinsäure	55·41	
Ammonsalpeter und Kaliumferrocyanid	Ammonsalpeter	72·29	521
	Kaliumferrocyanid	27·71	
Securit	Ammonsalpeter	82·64	1443
	Dinitrobenzol	17·36	
Kalisalpeter und Dinitrobenzol	Kalisalpeter	66·79	818
	Dinitrobenzol	33·21	
Chlorsaures Kali und Dinitrobenzol	Chlorsaures Kali	70·86	1213
	Dinitrobenzol	29·14	
Chlorsaures Kali und Paraffin	Chlorsaures Kali	79·40	997
	Paraffin	20·60	
Chlorsaures Kali und Collodiumwolle	Chlorsaures Kali	53·16	1369
	Collodiumwolle	46·84	
Collodiumwolle	Collodiumwolle	100	818
MAXIM's Pulver	Kalisalpeter	78·18	298
	Schwefel	10·40	
	Paraffin	11·42	
Schiesspulver	Marke $\frac{RLG^2}{A}$		498
"	" $\frac{RLG^2}{D}$		516
"	" $\frac{RLG^2}{F}$		539

Explosivstoff	Zusammensetzung	Procent-gehalt	Energie in Kgrm.-Metern
Schiesspulver, braunes	Marke $\frac{C}{H}$		259
VRIL-Sprengpulver	Kaliumferrocyanid, Kalisalpeter	82·06	738
	Paraffin	4·78	
	Eisenoxyd	1·14	
	Holzkohle	12·02	
Roburit	Ammonsalpeter	82·00	1414
	Dinitrobenzol	16·70	
	Feuchtigkeit	1·3	
Tonite	Schiessbaumwolle	50·20	1220
	Barytsalpeter	47·40	
	Kohlensaures Natron	0·72	
	Feuchtigkeit	1·54	
Potentite	Schiessbaumwolle	59·60	1250
	Kalisalpeter	36·80	
	Feuchtigkeit	2·75	
Geschützpulver	Schiesspulver		655

Auf eine Publikation von v. RZIHA (139) über die mechanische Arbeit der Sprengstoffe kann hier nur hingewiesen werden.

Interessante Ergebnisse liefert eine in den Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens 1891 veröffentlichte Studie von v. WUICH über die Bestimmung der Verbrennungstemperatur der Explosivstoffe, aus welcher folgendes mitgetheilt sei (140):

Seinen Berechnungen legt v. WUICH folgende Zersetzungsgleichungen für die verschiedenen Sprengstoffe zu Grunde:

1. Schwarzpulver.

$$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + 3CO_2 + 2N.$$

2. Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 2 Mol. Dinitrocellulose.

$$C_6H_7(NO_2)_3O_5 + 2C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 17CO + 10H_2O + 7N + 3H.$$

3. Pulver mit 1 Mol. Trinitro- und 1 Mol. Dinitrocellulose.

$$2C_6H_7(NO_2)_3O_5 + 2C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 23CO + 15H_2O + 10N.$$

4. Pulver mit 2 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose.

$$2C_6H_7(NO_2)_3O_5 + C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 16CO + 11H_2O + 8N.$$

5. Pulver aus reiner Trinitrocellulose.

$$2C_6H_7(NO_2)_3O_5 = 3CO_2 + 9CO + 7H_2O + 6N.$$

6. Ballistit (bestehend aus 1 Thl. Nitroglycerin und 1 Thl. Dinitrocellulose).

$$10C_3H_5(NO_2)_3O_3 + 9C_6H_8(NO_2)_2O_5 = 26CO_2 + 58CO + 61H_2O + 48N.$$

7. Nitroglycerin.

$$2C_3H_5(NO_2)_3O_3 = 6CO_2 + 5H_2O + 6N + O.$$

Die Verbrennungstemperatur berechnet v. WUICH nach der Formel

$$t = \frac{c_0 + \sqrt{c_0^2 + 2Q_r \cdot a}}{a}$$

in dieser Formel ist c_0 = der absoluten specifischen Wärme der Explosionsprodukte, Q_r = der Wärmemenge, welche 1 Kilogrm. bei der Explosion abgiebt

und $a = 0·000155$. Auf Grund von WIEDEMANN's Versuchen, wonach die specifische Wärme der Kohlensäure für je 1° um 0·000155 wächst, lässt er diese Zahl allgemein für die Verbrennungsprodukte des Pulvers gelten. Werden in die angegebene Formel die von BUNSEN und SCHISCHKOFF gefundenen Werthe für $c_0 = 0·18548$ und für $Q_r = 620$ Cal. eingeführt, so ergiebt sich die Verbrennungstemperatur des Schwarzpulvers zu $t = 1874°$.

Für die anderen Explosivstoffe erhielt v. WUICH die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Werthe, wobei durch die in der obersten Rubrik angegebenen Zahlen die mit der gleichen Nummer versehenen, oben angegebenen Sprengstoffe bezeichnet sind:

	2	3	4	5	6	7
Gewicht d. Körpers in Kgrm.	0·801	1·098	0·846	0·594	4·538	0·454
Verfügbare Wärmemenge in Cal.	806	862	914	1010	1133	1427
Specifische Wärme c_0 . .	0·2183	0·2146	0·2121	0·2064	0·2110	0·1971
Verbrennungstemperatur $t°$	2110	2234	2329	2516	2697	3005
Reducirte Wärmemenge Q_r' (vom absoluten Nullpunkt gerechnet für Schwarzpulver 670 Cal.)	866	920	972	1066	1190	1480
Abgebbare Energiemenge E_r (reducirte Energiemenge) in Kgrm.-Metern	341744	365488	387536	428240	480392	605048

Die Wärmemenge Q_r' kann als Maass für die Kraftleistung angesehen werden, da die Spannung nur von dieser Grösse abhängt und ihr direkt proportional ist.

v. WUICH kommt zu dem Schlusse, dass die Wärmemenge und damit auch die Energiemenge E_r eines Explosivstoffes sowohl mit dem Stickstoff- als auch mit dem Sauerstoffgehalte wächst, und zwar für die Nitrocellulosepulver, innerhalb der Grenzen des hier beobachteten Stickstoffgehaltes, um rund 11 Cal. oder 4664 Kgrm.-Meter für je 0·1 § Stickstoff und um etwa 15·2 Cal. oder 6445 Kgrm.-Meter für je 0·1 § Sauerstoff.

Knallpräparate.

Die sogen. Knallpräparate finden zwar selbst als Treib- oder Sprengmittel keine oder wenigstens nur ganz untergeordnete Verwendung, dagegen werden sie wie in dieser Abhandlung schon wiederholt erwähnt, zur Einleitung der Detonation der brisanten Sprengstoffe in ausgedehntestem Maasse benutzt, weil es hierfür weniger hoher Entzündungstemperatur, als vielmehr starken Gasdruckes bedarf, welcher durch sein momentanes Auftreten und die dadurch hervorgerufene starke Explosionswelle im Stande ist, die Moleküle der Sprengstoffe zu plötzlichem Zerfall zu bringen.

Das wichtigste der Knallpräparate ist das Knallquecksilber (vergl. dieses Handwörterbuch Bd. 8, pag. 153), welches in Mischung mit anderen Substanzen als sogen. Knallsatz zur Füllung der Zündhütchen bezw. Sprengkapseln angewendet wird. Das Knallsilber findet nur selten in der Sprengtechnik Verwendung, wird aber vielfach zur Herstellung von Spielereien, z. B. zu den sogen. Knallerbsen benutzt.

Die Fabrikation der Zündhütchen setzt sich zusammen aus der Anfertigung der Kupferhütchen, der Bereitung des Zündsatzes, dem Körnen desselben, dem Laden und Fertigmachen der Hütchen.

Zur Anfertigung der Zündhütchen dient meistens dünnes Kupferblech, welches aus reinem Kupfer in einer Dicke von 0·26—0·4 Millim. gewalzt worden ist. Durch besondere Maschinen werden aus dem Kupferblech Scheiben herausgestanzt und diese zu Hütchen geformt. Derartige Maschinen (141) gestatten die Herstellung von Zündhütchen in allen gebräuchlichen Grössen. Die fertigen Kapseln werden gereinigt entweder durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure und nachheriges Trocknen in Sägespänen, oder sie werden durch Umwälzen in Seifenwasser geputzt und dann durch Schütteln mit Sägespänen getrocknet und polirt.

In Folge der ausserordentlich hohen Brisanz des Knallquecksilbers ist, um eine wirksame Zündhütchenfüllung zu erhalten, nur wenig Knallquecksilber nöthig. Man mischt dasselbe gewöhnlich mit anderen brennbaren bezw. explosiven Substanzen und man bezweckt dadurch die Entzündung zu verlangsamen, die Wirkung aber nachhaltiger zu machen. Man erzielt dadurch eine längere Stichflamme, welche tiefer in die Zwischenräume des zu entzündenden Explosivstoffes eindringt und dadurch die Zündung sicherer und vollständiger herbeiführt. Als Zündsatz für Pulver bedient man sich meistens eines Gemisches von Knallquecksilber, Salpeter und Schwefel (letzteren setzt man zum Zweck der Erhöhung der Verbrennungstemperatur zu) oder wohl auch eines Gemisches von Knallquecksilber und Mehlpulver. Zur Füllung der sogen. Sprengkapseln für Dynamit und andere brisante Sprengstoffe dient eine Mischung aus Knallquecksilber und chlorsaurem Kali. Zum Schutze gegen äussere Einwirkung wird letzteres Präparat in besonders grosse und starkwandige Kupferhütchen gebracht. Das Mengen des Knallquecksilbers mit den Zusätzen geschieht, der Empfindlichkeit des Knallquecksilbers gegen Schlag und Reibung wegen, in feuchtem Zustande. Man rührt zuerst die Zusätze auf einer polirten Marmortafel mit hölzernen Reibern mit Wasser an und mischt dann allmählich das feuchte Knallquecksilber zu. Die Menge des Wassers beträgt etwa 30% vom Knallquecksilber.

Das Körnen des Zündsatzes ist die gefährlichste Operation bei der Herstellung der Zündhütchen, weil mit zunehmender Trockenheit des Zündsatzes dessen Empfindlichkeit gegen Reibung wächst und letztere beim Körnen nicht wohl zu vermeiden ist. Man nimmt desshalb auch immer nur kleine Quantitäten des Zündsatzes in Arbeit und zwar auf einem mit Wachstuch überzogenen Tische. Zum Körnen dienen unten mit einer Bleiplatte verschlossene Haarsiebe, durch welche die Zündmasse gepresst wird. Die Siebe sollen nach jeder Operation durch sehr verdünnte Schwefelsäure gezogen werden. Die gekörnte Masse wird auf Papier in Holzkästen ausgebreitet, bei ganz gelinder Wärme getrocknet und schliesslich durch feine Siebe vom Staube getrennt.

Das Laden der Hütchen geschah früher mit der Hand, jetzt hat man besondere Lademaschinen (142), bei welchen die Füllung nicht direkt durch die Hand des Arbeiters geschieht und dieser auch gegen etwaige Explosionen geschützt ist.

Um die Zündmasse vor dem Herausfallen zu bewahren und sie gegen atmosphärische Einflüsse zu sichern, wird mittelst eines Stempels ein Metall-(Kupfer-) Blättchen auf das Zündkorn gepresst.

Das Gewicht der Zündmasse für gewöhnliche Zündhütchen beträgt durchschnittlich 15—16 Milligrm. Die Sprengkapseln werden bedeutend stärker geladen; je nach der Grösse ihrer Ladung bezeichnet man dieselben als *single-double-triple-force*, was Ladungen von etwa 0·3, 0·5 bezw. 0·75 Grm. Knallsatz

entspricht. Stärker geladene Sprengkapseln werden einfach mit der Grösse der Ladung bezeichnet, welche zur Zeit mit 1·5 Grm. Knallsatz ihr Maximum erreicht.

H. KAST.

Literatur.

a) Bücher, Broschüren u. s. w.

BERTHELOT, Sur la force des matières explosives d'apres la thermochimie, troisième édition 1883; Les explosifs modernes par NOBEL, ROUX, SARRAU etc. 1876; Mode d'emploi de la dynamite 1878; Études sur la gelatine explosive par P. BARBE 1879; Emploi de la Dynamite-Gomme par P. BARBE 1880; Emploi simultané dans les mines et Tunnels de la perforation mécanique et des dynamites NOBEL par BARBE 1881; Cartouche-Étanche et Dynamite à l'ammoniaque. Das Schiesspulver, die Explosivkörper und die Feuerwerkerei von Dr. J. UPMANN u. Dr. E. VON MEYER 1874; J. TRAUZL, Die Dynamite, ihre Eigenschaften und Gebrauchsweise, sowie ihre Anwendung in der Landwirthschaft u. im Forstwesen 1876; Schiesswolle in ihrer militärischen Verwendung von MAX VON FÖRSTER 1888; Das Wesen und die Behandlung von brisanten Sprengstoffen 1888; Handbuch der Sprengarbeit von OSCAR GUTTMANN 1892.

b) Zeitschriften, einzelne Abhandlungen u. s. w.

1) B. KERL in MUSPRATT's Handbuch der technischen Chemie 1878, Bd. V. Artikel: Schiesspulver. 2) KOPP, Geschichte der Chemie, Bd. III, pag. 179. 3) Ibid., Bd. III, pag. 227. 4) VON BREITHAUPT, Betrachtungen über die Kraft und chemische Natur des Schiesspulvers, DINGLER's Polyt. Journal 1844, Bd. 93, pag. 342. 5) Journal für praktische Chemie 1853, Bd. 59, pag. 335. 6) DINGLER's Polyt. Journal 1868, Bd. 190, pag. 250. 7) Ibid. 1872, Bd. 203, pag. 303. 8) WAGNER's Jahresbericht 1862, Bd. 8, pag. 272. 9) DINGLER's Polyt. Journal 1866, Bd. 180, pag. 286. 10) WAGNER's Jahresbericht 1862, Bd. 8, pag. 273. 11) MUSPRATT, Hdb. der techn. Chemie 1878, Bd. 5, pag. 1661. 12) UPMANN, das Schiesspulver, pag. 158. 13) Das Wesen und die Behandlung von brisanten Sprengstoffen, pag. 1. 14) Annales de Chimie et de Physique, Bd. 16, pag. 434. 15) POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie 1857, Bd. 102, pag. 321. 15a) LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. 109, pag. 59. 16) DINGLER's Polyt. Journal 1863, Bd. 168, pag. 158; Bd. 169, pag. 432. 17) De l'analyse des produits de la combustion de la poudre, Paris 1861. 18) Nach Americ. Journ. of science and arts in DINGLER's Polyt. Journal 1861, Bd. 161, pag. 462. 19) WAGNER's Jahresbericht 1869, pag. 248. 20) Sur la force de la poudre et des matières explosives, Paris 1871, vergl. auch WAGNER's Jahresbericht 1871, pag. 312; MUSPRATT's Handbuch der technischen Chemie 1878, Bd. 5, pag. 1602. 21) Berliner Berichte 1872, Bd. 5, pag. 181. 22) TRAUZL, WAGNER's Jahresbericht 1886, pag. 326. 23) LIEBIG's Annalen 1882, Bd. 212, pag. 257; Bd. 213, pag. 15; Ibid. 1891, Bd. 265, pag. 257. 24) NOBLE u. ABEL, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Bd. 165, pag. 49; Bd. 170, pag. 203. 25) Jahresbericht der Chemie 1863, pag. 743. 26) Engl. Patent No. 16314 vom 11. Dezember 1884. (Das F. BECKER ertheilte Engl. Patent No. 368 vom 10. Januar 1885 unterscheidet sich von dem HEIDEMANN'schen Patente nur sehr unwesentlich dadurch, dass statt Stroh unvollständig verkohltes Holz verwendet wird, z. B. 80 § Salpeter, 3 § Schwefel, 17 § halbverkohltes Holz). 27) Chemiker-Zeitung 1892, Bd. 1, pag. 907. 27a) NICKEL, Zeitschrift für physikalische Chemie 1892, Bd. 10, pag. 454. 28) DINGL. Polyt. Journal 1852, Bd. 125, pag. 208. 29) UPMANN, das Schiesspulver u. s. w., pag. 24. 30) Zeitschrift für analytische Chemie 1876, pag. 65. 31) D. R. P. No. 42470 vom 12. Mai 1887. 32) DINGL. Polyt. Journal 1888, Bd. 268, pag. 516. 33) Ibid. 1865, Bd. 177, pag. 356. 34) POST, Chemisch-technische Analyse, II. Auflage, Bd. 2, pag. 657 u. ff.; BÖCKMANN, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, II. Auflage, Bd. 1, pag. 257 u. ff. 35) DINGLER's Polyt. Journal 1850, Bd. 115, pag. 379. 36) WAGNER's Jahresbericht 1869, pag. 256. 37) THIEL, Neueste Erscheinungen in der Pulverfabrikation; Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, Sitzungsbericht vom 5. Oktober 1891, pag. 193. 38) Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte 1891: LEPSIUS, das alte und das neue Pulver, pag. 17. 39) DINGLER's Polyt. Journal 1883, Bd. 249, pag. 456. 40) DINGLER's Polyt. Journal 1890, Bd. 275, pag. 113.

41) Lepsius, l. c., pag. 33. 42) Dingler's Polyt. Journal 1890, Bd. 275, pag. 111. 42a) D. R. P. No. 57399. 43) Dingler's Polyt. Journal 1889, Bd. 273, pag. 66; 1890, Bd. 275, pag. 114. 44) D. R. P. No. 38363. 45) Wagner's Jahresbericht 1888, pag. 498. 46) D. R. P. No. 48265. 47) Wagner's Jahresbericht 1890, pag. 545. 48) D. R. P. No. 51755; D. R. P. No. 54434. 49) D. R. P. No. 57711. 50) Dingler's Polyt. Journal 1892, Bd. 284, pag. 137. 51) Ibid. 1892, Bd. 283, pag. 137. 52) Dingler's Polyt. Journal 1889, Bd. 273, pag. 67; 1890, Bd. 275, pag. 115. 53) Lepsius, l. c., pag. 38. 54) Dingler's Polyt. Journal 1890, Bd. 278, pag. 22. 55) Berzelius, Jahresbericht 1835, Bd. 14, pag. 325. 56) Compt. rend. 1838, Bd. 6, pag. 713. 57) Dingler's Polyt. Journal 1846, Bd. 102, pag. 167. 58) ibid. 1846, Bd. 102, pag. 154. 59) Ibid., pag. 165. 60) Compt. rend. 1849, Bd. 28, pag. 269. 61) Jahresber. für Chemie 1854 pag. 626. 62) Journal für praktische Chemie 1853, Bd. 58, pag. 15; 1856, Bd. 68, pag. 61. 63) Wagner's Jahresbericht 1863, pag. 310. 64) Dingler's Polyt. Journal 1878, Bd. 230, pag. 45 u. 148. 65) Berliner Berichte 1880, Bd. 13, pag. 169. 66) Dingler's Polyt. Journ. 1870, Bd. 195, pag. 364. 67) Dingler's Polyt. Journal 1871, Bd. 200, pag. 338. 68) Jahresbericht der Chemie 1847/48, Bd. 1, pag. 1141. 69) Dingler's Polyt. Journal 1863, Bd. 169, pag. 426. 70) Compt. rend. 1880, Bd. 90, pag. 1058 u. 1313. 71) Traité sur la force des matières explosives 1883, Bd. 2, pag. 30 u. 233. 72) l. c. pag. 235. 73) l. c. pag. 93. 74) l. c. pag. 30. 75) Dingler's Polyt. Journal 1865, Bd. 178, pag. 145. 76) Dingler's Polyt. Journal 1883, Bd. 249, pag. 509. 77) Dingler's Polyt. Journal 1861, Bd. 160, pag. 428; 1866, Bd. 180, pag. 344. 78) Dingler's Polyt. Journal 1867, Bd. 185, pag. 154. 78a D. R. P. No. 49154. 79) D. R. P. No. 58381. 80) D. R. P. No. 64447. 81) Chemikerzeitung 1892, pag. 1616. 81a) D. R. P. No. 64878. 82) Dingler's Polyt. Journal 1865, Bd. 178, pag. 349. 83) Dingler's Polyt. Journal 1872, Bd. 206, pag. 34. 84) Ibid. 1867, Bd. 183, pag. 221. 85) Ibid. 1873, Bd. 208, pag. 184. 86) Wagner's Jahresbericht 1879, pag. 406. 87) D. R. P. No. 11141. 88) Dingler's Polyt. Journal 1879, Bd. 234, pag. 389; 1880, Bd. 238, pag. 328; Chemiker-Zeitung 1879, Bd. 3, pag. 625. 89) D. R. P. No. 4220. 90) Wagner's Jahresbericht 1888, pag. 494. 91) Traité des mat. expl., Bd. 2, pag. 201. 92) Dingler's Polyt. Journal 1865, Bd. 178, pag. 351. 93) Wagner's Jahresbericht 1867, pag. 246; Dingler's Polyt. Journal 1868 Bd. 190, pag. 124. 94) Die Explosivkörper von E. v. Meyer 1874, pag. 67. 95) Nach der Gebrauchsanweisung der deutschen Sprengstoff-Aktiengesellschaft Hamburg 1883. 96) Wagner's Jahresbericht 1874, pag. 423. 98) Ibid. 1878, pag. 452. 98) Ibid. 1888, pag. 496. 99) Journal ot the Society of Chemical Industry 1890, Bd. 9, pag. 265 u. 476. 100) Wagner's Jahresbericht 1878, pag. 453. 101) D. R. P. No. 42452. 102) Wagner's Jahresbericht 1888, pag. 497; Dingler's Polyt. Journal 1888, Bd. 268, pag. 519. 103) ibid. 1879, pag. 423. 104) ibid., pag. 423; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1875, pag. 274. 105) Wagner's Jahresbericht 1875, pag. 532. 106) Revue de chimie industrielle 1892, Bd. 3, pag. 119. 107) D. R. P. No. 14836. 107a) Wagner's Jahresbericht 1876, pag. 495. 108) Guttmann, Handbuch der Sprengarbeit 1892, pag. 12. 109) Wagner's Jahresber. 1880, pag. 378; Dingler's Polyt. Journal 1886, Bd. 261, pag. 27. 110) Dingler's Polyt. Journal 1874, Bd. 212, 323. 111) Dingler's Polyt. Journal 1882, Bd. 246, pag. 184; 1884, Bd. 251, pag. 119; Bd. 254, pag. 110; 1886, Bd. 261, pag. 25. 112) Sprengel's sauere Explosivstoffe und der Hellhoffit; Wien 1886 bei Lehmann u. Wentzel. 113) Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1886, pag. 59. 114) D. R. P. No. 39171. 115) D. R. P. No. 39511. 116) Dingler's Polyt. Journ. 1888, Bd. 268, pag. 520. 117) Ibid., 1885, Bd. 256, pag. 410. 118) Ibid., 1891, Bd. 282, pag. 61. 119) Ibid., pag. 62. 120) Zeitschrift für angewandte Chemie 1891, Heft 17, pag. 508, und Heft 22, pag. 661. 121) Dingler's Polyt. Journ. 1887, Bd. 265, pag. 274, u. Wagner's Jahresber. 1887, pag. 570. 122) D. R. P. No. 46425 u. Wagner's Jahresber. 1889, pag. 474. 123) Wagner's Jahresber. 1867, pag. 244. 124) Dingler's Polyt. Journ. 1869, Bd. 192, pag. 67. 125) Ibid. 1869, Bd. 194, pag. 499. 126) Liebig's Jahresbericht 1867, Bd. 20, pag. 915. 127) D. R. P. No. 46205. 128) Ph. Hess, Wagner's Jahresber. 1881, pag. 331, sowie Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, III. Aufl., Bd. 1, pag. 538; Post, chem.-techn. Analyse, II. Aufl., Bd. 2, pag. 685. 129) Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, pag. 139; 1891, pag. 197. 130) Zeitschrift für analytische Chemie 1887, Bd. 26, pag. 312. 131) Dingler's Polyt. Journal 1884, Bd. 251, pag. 120. 132) Wagner's Jahresbericht 1886,

pag. 327. 133) DINGLER's Polyt. Journal 1890, Bd. 278, pag. 23. 134) Zeitschrift für angewandte Chemie 1889, pag. 667. 135) DINGLER's Polyt. Journal 1891, Bd. 282, pag. 63. 136) Handbuch der Sprengarbeit von GUTTMANN, 1892, pag. 25. 137) Ibid., pag. 27. 138) Journal of the Society of Chemical Industry 1890, Bd. 9, pag. 477. 139) DINGLER's Polyt. Journal 1886, Bd. 262, pag. 128. 140) DINGLER's Polyt. Journal 1891, Bd. 282, pag. 62. 141) DINGLER's Polyt. Journal 1856, Bd. 139, pag. 102, u. Bd. 141, pag. 161. 142) Ibid., 1855, Bd. 138, pag. 338.

H. KAST.

Steinkohlentheer.*) Geschichtliches und Allgemeines. Der Steinkohlentheer, ein Produkt der trockenen Destillation der Steinkohlen, wird zum ersten Mal im letzten Viertel des siebzehnten Jahrhunderts erwähnt. Nachdem TH. SHIRLEY (2) zuerst die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass das brennbare Princip einer brennenden Quelle in den Kohlenbergwerken zu Wigan (Lancashire) ein Gas sei, welches den dortigen Steinkohlenlagern seine Entstehung verdankt, studirte J. J. BECHER (3) die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen und erhielt dabei Coaks, Theer und ein brennbares Gas. Im Verein mit SERLE (4) nahm derselbe am 19. August 1681 ein englisches Patent auf seine Erfindung und wir haben daher dieses Datum als den Geburtstag und BECHER als den Vater der Steinkohlentheerindustrie anzusehen.

CLAYTON (1739) sowie WATSON (1767) bestätigten lediglich die Beobachtung von BECHER, während schon im Jahre 1770 DE GENSANNE (5) die genaue Zeichnung und Beschreibung eines Muffelofens zur Vercoakung von Steinkohle unter Gewinnung von Theer giebt, welcher schon vor dem Jahre 1767 zu Fischbach (oder Sulzbach) bei Saarbrücken im Betrieb gewesen ist. Nach GURLT (6) ist es sehr wahrscheinlich, dass der Urheber dieses Verfahrens der alte »Kohlenphilosoph« STAUF gewesen ist, welchen GOETHE (7) im Jahre 1771 besuchte. Ein weiteres Patent zur Vercoakung der Steinkohle unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte nahm DUNDONALD (8) im Jahre 1781.

Grössere Dimensionen nahm die Erzeugung von Steinkohlentheer aber erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts an, als gleichzeitig durch LEBON in Frankreich und MURDOCH in England die Gasbeleuchtung erfunden wurde. Nach

*) 1) Handbücher, Monographien etc.: N. H. SCHILLING, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung. 3. Aufl., München 1879. — F. MUCK, Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie, Bonn 1881. — GEORG LUNGE, Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, 3. Aufl., Braunschweig 1888. — GUSTAV SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., Braunschweig 1882. — CARL HÄUSSERMANN, Die Industrie der Theerfarbstoffe, Stuttgart 1881. — GEORG THENIUS, Die technische Verwerthung des Steinkohlentheers, Wien, Pest und Leipzig 1878. — GIRARD u. DELAIRE, Traité des derivés de la houille, Paris 1873. — AD. WURTZ, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, Paris 1876. — CARL SCHÄDLER, Die Technologie der Fette und Oele der Fossilien, Leipzig 1887. — P. A. BOLLEY, Handbuch der chemischen Technologie, 5. Bd., 2. Lieferung, Braunschweig 1870. — Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873, Braunschweig 1876. — M. BALLÓ, Das Naphtalin und seine Derivate, Braunschweig 1870. — F. REVERDIN u. E. NÖLTING, Ueber die Constitution des Naphtalins, Genf 1880. — G. AUERBACH, Das Anthracen und seine Derivate, 2. Aufl., Braunschweig 1880. — H. KÖHLER, Carbolsäure und Carbolsäurepräparate, Berlin 1891. — SIGMUND METZGER, Pyridin, Chinolin und deren Derivate, Braunschweig 1885. — ARNOLD REISERT, Das Chinolin und seine Derivate, Braunschweig 1890. — ARTHUR CALM-BUCHKA, Die Chemie des Pyridins, Braunschweig 1889. — H. KÖHLER, Die Fabrikation des Russes und der Schwärze, Braunschweig 1889. — A. GURLT, Die Bereitung der Steinkohlenbriquettes, Braunschweig 1880. — E. PREISSIG, Die Presskohlenindustrie, Freyberg i. S. 1887. — E. LUHMANN, Die Fabrikation der Dachpappe und der Anstrichmasse für Pappdächer in Verbindung

kurzer Zeit war dann der Theer ein äusserst lästiges Nebenprodukt geworden, das, weil es keinen genügenden Absatz fand, die Quelle zahlreicher Belästigungen für die Nachbarschaft und der grössten Unannehmlichkeiten für die Gasfabriken wurde. Indessen nahm die Wissenschaft alsbald das lebhafteste Interesse an diesem Schmerzenskind, und dank den Arbeiten eines RUNGE, A. W. HOFMANN, MANSFIELD, GRÄBE, CARO, LUNGE und vieler Anderer, bildet der Steinkohlentheer heute eines der am besten durchforschten Produkte der chemischen Technik und dieses Hand in Handgehen von Technik und Wissenschaft hat nicht allein für erstere die reichsten Früchte getragen, es hat auch die Wissenschaft mächtig gefördert und in ganz ungeahnte Bahnen eingelenkt und hat die Richtung angegeben, in der sich die organische Chemie in unserem Jahrhundert entwickeln sollte.

Herkunft des Steinkohlentheers. Der Steinkohlentheer ist auf diese Weise ein äusserst begehrter Artikel geworden, den man überall da, wo er bei chemischen oder metallurgischen Processen auftritt, möglichst vollständig zu gewinnen sucht. Als Quellen von Bedeutung für die technische Gewinnung von Steinkohlentheer und diesem in ihrer Zusammensetzung ähnlichen Produkten können wir daher gegenwärtig folgende anführen:

a) Die Leuchtgasfabrikation. Dieselbe liefert auch heute noch das Hauptcontingent zu der zur Verarbeitung in den Theerdestillerien gelangenden Menge. Die bei der Leuchtgasfabrikation entfallenden Quantitäten von Steinkohlentheer sind sehr beträchtliche, wie aus der folgenden Zusammenstellung (9) hervorgeht. Es producirten:

1883	England	in 452	Gaswerken	450·000 *t*
„	Deutschland	in 481	„	85·000 *t*
„	Frankreich	in 601	„	75·000 *t*
„	Belgien			50·000 *t*
„	Holland			15·000 *t*
„	Ver. Staaten von Nordamerika			120·000 *t*

Die Ausbeute an Steinkohlentheer bei der Leuchtgasfabrikation hängt in

mit der Theerdestillation, Wien, Pest und Leipzig 1883. 2) SHIRLEY, Phil. transact. 1667. 3) BECHER, Närrische Weisheit, Frankfurt 1682, No. 36. 4) LUNGE, Ind. des Steinkohlentheers, 1888, pag. 3. 5) DE GENSANNE, Traité de la fonte des mines, Paris 1770, Bd. 1, Kap. 12. 6) GURLT, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, pag. 602. 7) GOETHE, Wahrheit und Dichtung, Sämmtl. Werke 1858, Bd. 17, pag. 380. 8) DUNDONALD, Engl. Pat. No. 1291 vom 30. April 1781. 9) GALLOIS (1884) durch LUNGE, die Ind. des Steinkohlentheers 1888, pag. 11. 10) BUNTE, Journ. f. Gasbel. 1886. 11) WANKLYN, Gas. Ing. Chem. Man., pag. 5. 12) WURTZ, Dict. de Chimie, Bd. 1, pag. 1631. 13) F. FISCHER, DINGL. Polyt. Journ. 248, pag. 249; 250, pag. 456, 521; 252, pag 253, 283; 253, pag. 372; 256, pag. 359; WATSON SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, pag. 605; Journ. of the Iron and Steel Ind. 1884; A. HÜSSENER, Stahl und Eisen 1883, pag. 397; C. OTTO, ibid. 1884, pag. 396; F. W. LÜHRMANN, ibid. 1892, pag. 186. 14) CARVÈS, Bull. soc. d'encour. 1862, pag. 281. 15) KNAB, Génie ind. 1859, Aug., pag. 71. 16) HÜSSENER, Stahl und Eisen 1883, pag. 397; D. R. Pat. No. 16923 u. 20196. 17) WATSON SMITH, loc. cit. 18) W. JONES, The Eng. and Min. Journ. 1888, pag. 340, 358. 19) SUTHERLAND, Engl. Pat. 3891 vom Jahre 1883. 20) L. MOND, Engl. Pat. 3821, 3923 vom Jahre 1883 u. 8973 vom Jahre 1885. 21) LIEBERMANN u. BURG, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, pag. 723. 22) SALZMANN u. WICHELHAUS, ibid. 1878, pag. 802 u. 1431. 23) ATTERBERG, ibid. 1878, pag. 1222. 24) LETNY, DINGL. Polyt. Journ. 229, pag. 353. 25) RUDNEW, ibid. 239, pag. 72. 26) REDWOOD, Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, pag. 79. 27) NIKOFOROFF, Engl. Pat. 10957 vom Jahre 1886. 28) HLAWATY, D. R. Pat. 51533 vom 11. August 1888. 29) ENGLER, Das Erdöl von Baku,

erster Linie von der Natur der zur Vercoakung gelangenden Kohle, sowie von der bei der Vergasung eingehaltenen Temperatur ab. Nach BUNTE (10) liefert

Steinkohle aus	Westphalen	4·09 %	Theer
„ „	dem Saarrevier	5·33 %	„
„ „	Böhmen	5·79 %	„
„ „	„ (Cannel)	8·81 %	„
„ „	Zwickau	5·22 %	„

Es wurden ferner erhalten von

Steinkohle aus	Newkastle (Backkohle)	5·10 Proc.	(11)	Theer
„ „	St. Etienne	4·00 „	(12)	„
„ „	Anzin und Mons	6·73 „	(12)	„

b) Die Coaksbereitung (13). Obgleich, wie wir gesehen haben, die ältesten Autoren bereits die Gewinnung des Steinkohlentheers bei diesem Process ausführlich beschrieben haben, so geschieht diese doch erst seit etwa 10 Jahren in rationeller Weise, und die meisten Coakereien arbeiten zur Zeit noch ohne Gewinnung des Theers. CARVÈS (14) hatte bereits 1862 den von KNAB (15) construirten Coaksofen auf die Gewinnung des Theers umgebaut, allein seine Idee fand keinen Eingang wegen der vermeintlichen Verschlechterung des Coaks bei seinem Verfahren und es blieb bei den bestehenden Bienenkorböfen, bei welchen der Theer mit verbrannte. 1881 wurde dann die Aufmerksamkeit der Coaksfabrikanten wiederholt auf den Steinkohlentheer gelenkt und es sind für Deutschland namentlich ALBERT HÜSSENER (16) in Gelsenkirchen und für England J. JAMESON und H. SIMON zu nennen, welche bahnbrechend vorgingen.

Die aus diesen Bestrebungen im Laufe der letzten 10 Jahre besonders zahlreich hervorgegangenen Constructionen von Coaksöfen mit Theergewinnung lassen sich nach WATSON SMITH (17) sämmtlich in folgende drei Typen unterbringen:

I. Bienenkorböfen, überwölbter Meiler mit Luftzufuhr, bei welchen ein Theil der Füllung zur Erhitzung der Hauptmasse verbrennt.

II. Coppée-Oefen, liegende, geschlossene Oefen, welche durch die bei der trockenen Destillation entweichenden Gase in der Weise geheizt werden,

---

Stuttg. 1886. 30) H. KÖHLER, DINGL. Polyt. Journ. 270, pag. 233. 31) WATSON SMITH, loc. cit. 32) ELLIOT, Amer. Chem. Journ. 6, pag. 248. 33) E. MILLS, Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, pag. 326. 34) KRÄMER u. BÖTTCHER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 595. 35) KRÄMER u. SPILKER, ibid. 1890, pag. 78, 84, 3169, 3269 u. 3276. 36) WATSON SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 403 u. 495; 1884, pag. 9 u. 64; 1885, pag. 451; Industries 1886, pag. 162. 37) LUNGE, Ind. des Steinkohlentheers, 3. Aufl., pag. 42. 38a u. b) LUNGE, Chem. Ind. 1887, pag. 337. 39) A. HÜSSENER, Stahl und Eisen 1883, pag. 405. 40) WATSON SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 495; 1887, pag. 583; Journ. Chem. Soc. 49, pag. 17. 41) WATSON SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, pag. 9 u. 64. 42) LIEBERMANN, DINGL. Polyt. Journ. 246, pag. 429. 43) RUDNEW, Journ. Soc. Chem. Jnd. 1885, pag. 79. 44) G. KRÄMER, Journ. f. Gasbel. 1887; H. KÖHLER, DINGL. Polyt. Journ. 270, pag. 233. 45) KUNATH, Journ. f. Gasbel. 1885, pag. 910; KRÄMER, nach LUNGE, Ind. des Steinkohlenth., 3. Aufl., pag. 637. 46) BEHRENS, DINGL. Polyt. Journ. 208, pag. 368. 47) KEHLSTADT, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, pag. 1345. 48) STAVELEY, Chem. Ztg. 1889, pag. 1108. 49) HELBLING, Ann. Chem. 172, pag. 281. 50) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 161, pag. 263. 51) STAVELEY, Chem. Ztg. 1889, pag. 1108. 52) O. JACOBSEN, Ann. Chem. 184, pag. 179. 53) PERKIN, WAGN. Jahresber. 1879, pag. 1068. 54) K. E. SCHULZE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 410. 55) HELBLING, loco cit. 56) WATSON SMITH, nach LUNGE, Ind. des Steinkohlenth., 3. Aufl., pag. 95, Fussnote. 57) HELBLING, loco cit. 58) ROSCOE, Journ. Chem. Soc. 47, pag. 669. 59) TAWILDAROW, Zeitschr. f. Chem. (2) 1868, pag. 278. 60) LIEBIG, Ann. Pharm. 9, pag. 43, Anh. 61) JOHN

dass die Verbrennung derselben in besonderen Schächten erfolgt und die Flamme schliesslich unter der Ofensohle hinweggeführt wird.

III. KNAB-CARVÈS- und PAUWELLS-DUBOCHET-Oefen, auf demselben Princip beruhend, jedoch mit horizontal zwischen zwei Oefen hin- und hergehenden Zügen geheizt. Die Construction dieser Oefen ist natürlich von grösstem Einfluss auf die chemische Natur des Theers.

In England könnten zur Zeit aus der jährlich zur Vercoakung gelangenden Menge (11—12 Mill. Tons) Steinkohlen gegen 2 Mill. Tons flüchtiger Nebenprodukte erzielt werden, wenn sie sämmtlich gewonnen würden. In Deutschland arbeiten gegenwärtig vier Gesellschaften unter Gewinnung des Theers und erzeugen dabei jährlich ca. 50·000 Tons Steinkohlentheer.

Die Ausbeute an Theer bei der Coaksbereitung schwankt zwischen 2—6$\%$ je nach der Construction des Ofens und der Natur der Kohle.

c) Der Hochofenprocess. Die Gichtgase der mit Steinkohle betriebenen Hochöfen enthalten Steinkohlentheer, dessen Gewinnung in Schottland (18) besonders ausgebildet ist. Von den in Anwendung befindlichen Processen bezwecken die meisten lediglich die Gewinnung von Ammoniak; für die Theergewinnung hat nur der Gartscherrie-Process Bedeutung.

Ueber das Ausbringen von Theer aus Hochofengasen, sowie die jährlich etwa erzeugten Mengen dieses Produkts sind zuverlässige Angaben nicht bekannt.

d) Die Gasgeneratoren. Aus Generatorgasen scheiden SUTHERLAND (19) und L. MOND (20) Theer ab, legen aber das Hauptgewicht auf die Gewinnung des Ammoniaks.

e) Die Zersetzung hochsiedender Kohlenwasserstoffe durch Hitze (Oelgasbereitung). Bei der Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in glühenden Retorten entfällt ein dünnflüssiger Theer, der in seiner Zusammensetzung die grösste Aehnlichkeit mit Steinkohlentheer besitzt und sogar eine Zeit lang berufen schien, die Rolle des letzteren zu übernehmen. Ueber die Bildung dieses Theers haben besonders LIEBERMANN und BURG (21), SALZMANN und

---

LEIGH, Moniteur scientif. 1865, pag. 446. 62) A. W. HOFMANN, Ann. Chem. Pharm. 54, pag. 204; 55, pag. 200. 63) CH. MANSFIELD, Engl. Pat. 11960 vom 11. November 1847. 64) CH. MANSFIELD, Chem. Soc. Quart. Journ. 1, pag. 244. 65) CH. MANSFIELD, Ann. Chem. 69, pag. 179. 66) RITTHAUSEN, Journ. f. pract. Chem. 61, pag. 74. 67) HILKENKAMP, Ann. Chem. 95, pag. 89. 68) R. FITTIG, ibid. 136, pag. 303; 147, pag. 15; 153, pag. 265. 69) O. JACOBSEN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, pag. 1010. 70) R. FITTIG, Ann. Chem. Pharm. 139, pag. 184; 145, pag. 137; 150, pag. 257, 283 u. 292. 71) O. JACOBSEN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, pag. 2517. 72) K. E. SCHULZE, ibid. 1887, pag. 410. 73) K. E. SCHULZE, ibid. 1885, pag. 3032. 74) O. JACOBSEN, ibid. 1886, pag. 2515. 74b) NÖLTING und PALMAR, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, pag. 1955. 75) KRÄMER u. BÖTTCHER, ibid. 1887, pag. 595. 76) BERTHELOT, Ann. Chem. 1867, Suppl. 5, pag. 367. 77) KRÄMER u. SPILKER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, pag. 3276. 78) KRÄMER u. SPILKER, loco cit. 79) GARDEN, POGG. Ann. 7, pag. 104. 80) CALVERT, Compt. rend. 49, pag. 262. 81) REINGRUBER, Ann. Chem. 206, pag. 367. 82) K. E. SCHULZE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, pag. 842. 83) EMMERT u. REINGRUBER, Ann. Chem. 211, pag. 265. 84) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 1868, pag. 287. 85) KRÄMER u. BÖTTCHER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 603. 86) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (4) 12, pag. 226. 87) FITTIG u. BÜCHNER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, pag. 22. 88) K. E. SCHULZE, ibid. 1885, pag. 1203. 89) BERTHELOT, Compt. rend. 65, pag. 465. 90) LAURENT u. DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 187. 91) WEILER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, pag. 1185. 92) JAPP u. SCHULTZ, ibid. 1877, pag. 1049. 93) C. GRÄBE,

WICHELHAUS (22), ATTERBERG (23), LETNY (24), RUDNEW (25), REDWOOD (26), NIKOFOROFF (27), HLAWATY (28) und Andere eingehende Untersuchungen angestellt.

Man hat namentlich im Kaukasus eine Verwerthung der Petroleumrückstände auf diesem Wege angebahnt, scheint aber, wohl in Folge der werthvollen Eigenschaften derselben als Schmiermaterial, wieder davon abgekommen zu sein, da neuere Berichte (29) von der Sache nichts mehr erwähnen. Gegenwärtig wird Oelgastheer nur als Abfallprodukt der Oelgasfabrikation (Beleuchtung von Eisenbahnwagen, Fabriken, Gasrussfabrikation) erzeugt; die Menge desselben ist nicht unbeträchtlich, da hierbei etwa 30—40§ vom Ausgangsmaterial an Theer gewonnen werden.

f) Die Herstellung von Wassergas. Bei der Erzeugung von Wassergas, welche namentlich für die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika eine immer wachsende Bedeutung gewinnt, entfällt ein Theer, der zwar zur Zeit im chemischen Grossbetrieb noch keine Rolle spielt, von dem es aber kaum zweifelhaft sein dürfte, dass derselbe, namentlich mit Rücksicht auf seinen hohen Gehalt an Anthracen, bald ein werthvolles Rohmaterial zur Gewinnung dieses immerhin noch kostbaren Materials abgeben wird.

Physikalische Eigenschaften des Steinkohlentheers. Der Steinkohlentheer bildet eine dunkle, meist schwarze Flüssigkeit, von ölartiger oder zähflüssiger Beschaffenheit und einem charakteristischen Geruch, welcher durch die chemische Natur seiner Bestandtheile bedingt wird und daher für die Theere verschiedener Abstammung nicht derselbe ist; immer aber zeigen Theere von gleicher Bildungsweise auch annähernd denselben Geruch. Die Farbe des Steinkohlentheers wird bedingt durch seinen Gehalt an sogenanntem »freiem Kohlenstoff«; sein specifisches Gewicht schwankt, namentlich wenn wir dasselbe von Theeren verschiedener Abstammung vergleichen, innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wie nachstehende Tabelle ergiebt:

---

ibid. 1873, pag. 861. 94) FITTIG u. OSTERMAYER, Ann. Chem. 146, pag. 361. 95) ZEIDLER, Chem. Centralbl. 1877, pag. 566. 96) FITTIG u. GEBHARDT, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, pag. 2141. 97) C. GRÄBE, Ann. Chem. Pharm. 158, pag. 285. 98) LAURENT, Ann. chim. phys. (2) 66, pag. 136 99) FRITZSCHE, Zeitschr. f. Chem. (2) 2, pag. 139. 100) KRAUSS, Ann. Chem. Pharm. 106, pag. 391. 101) RASENACK, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, pag. 1401. 102) BURG, ibid. 1880, pag. 1834. 103) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (4) 9, pag. 458. 104) SCHULTZ, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, pag. 96. 105) H. MÜLLER, Jahresber. f. Chem. 1864, pag. 424. 106) CARNELLEY, Chem. Soc. Journ. 37, pag. 714. 107) O. N. WITT, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, pag. 2227. 108) VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend. 86, pag. 340. 109) K. E. SCHULZE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 411. 110) KRÄMER, Chem. Ind. 1878, pag. 126. 111) RUNGE, POGG. Ann. 21, pag. 69; 32, pag. 308. 112) LAURENT, Ann. Chem. Pharm. 43, pag. 200. 113) WILLIAMSON u. FAIRLIE, ibid. 92, pag. 319. 114) IHLE, Journ. f. pract. Chem. 1876, N. F. 14, pag. 442. 115) TIEMANN u. SCHOTTEN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, pag. 767. 116) K. E. SCHULZE, ibid. 1887, pag. 410. 117) H. MÜLLER, Zeitschr. f. Chem. N. F. 1, pag. 273. 118) K. E. SCHULZE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 410. 119) K. E. SCHULZE, Ann. Chem. 227, pag. 143. 120) E. NÖLTING, Chem. Ind. 1884. pag. 205. 121) H. SCHWARZ, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 726. 122) RUNGE, POGG. Ann. 31, pag. 65; 32, pag. 308 u. 323. 123) VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend. 86, pag. 340. 124) K. E. SCHULZE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, pag. 615. 125) K. E. SCHULZE, ibid. 1887, pag. 411. 126) KRÄMER u. SPILKER, ibid. 1890, pag. 78. 127) MANSFIELD, Chem.

Herkunft des Theeres	Specifisches Gewicht von	bis	Durchschnitt
Gastheer (30) . . .	1·115	1·220	1·155
Coaksofentheer (31) .			
a) Simon-Carvès . .	1·106	1·150	1·110
b) Carvès-Hüssener .	1·139		
c) Jameson	0·960	0·994	0·977
Generatortheer (31) .	1·080		
Hochofentheer (31) .	0·954		
Wassergastheer (32) .	1·100		

Nach einer Beobachtung von H. Köhler (30) ist das specifische Gewicht des Steinkohlentheers in erster Linie von dessen Gehalt an freiem Kohlenstoff abhängig, so zwar, dass es steigt mit hohem und fällt mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Auch die Consistenz des Theers wird hauptsächlich durch seinen Gehalt an freiem Kohlenstoff bedingt: er ist um so zähflüssiger, je mehr er davon enthält, doch spielt natürlich auch die Natur seiner übrigen Bestandtheile hier eine grosse Rolle. Für den Gastheer hat derselbe unzweifelhafte Beziehungen zwischen dem Gehalt an freiem Kohlenstoff einerseits und dessen specifischem Gewicht und Consistenz andererseits festgestellt, während für die Theere anderer Provenienz aus dem spärlich vorhandenen Material sich ähnliche Beziehungen nicht erkennen lassen.

Die chemische Natur des Steinkohlentheers. Die elementare Zusammensetzung des Steinkohlentheers fand E. Mills (33) folgendermaassen:

	Theer von London	Theer von schott. Cannelkohlen
Kohlenstoff . . .	77·53 %	85·33 %
Wasserstoff . . .	6·33 %	7·33 %
Stickstoff	1·03 %	0·85 %
Sauerstoff	14·50 %	6·06 %
Schwefel	0·16 %	0·43 %

Soc. Quart. Journ. 1, pag. 244; Ann. Chem. Pharm. 69, pag. 179. 128) Vohl, Dingl. Polyt Journ. 168, pag. 49. 129) Victor Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 1471. 130) V. Meyer u. H. Kreis, ibid. 1884, pag. 787. 131) K. E. Schulze, ibid. 1884, pag. 2852. 132) Fritzsche, Jahresber. f. Chem. 1868, pag. 402. 133) Owen u. Church, Phil. Mag. (4) 20, pag. 110. 134) Goldschmidt u. Constam, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 2976. 135) Runge, Pogg. Ann. 31, pag. 65; 32, pag. 331. 136) Watson Smith, Journ. Chem. Soc. 1874, pag. 853. 137) Greville Williams, Jahresber. f. Chem. 1854, pag. 492. 138) Anderson, Ann. Chem. 60, pag. 86. 139) K. E. Schulze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 413. 140) Greville Williams, Journ. f. pract. Chem. 1856, pag. 247. 141) Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. 43, pag. 252. 142) Lunge u. Rosenberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 127. 143) G. Thenius, Jahresber. f. Chem. 1861, pag. 501. 144) E. Jacobsen u. Reimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 1082. 145) Williams, Jahresber. f. Chem. 1855, pag. 550. 146) Gräbe u. Caro, Journ. f. pract. Chem. (2) 2, pag. 183; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, pag. 15. 147) C. Riedel, ibid. 1883, pag. 1611. 148) Anderson, Ann. Chem. 80 pag. 63. 149) Gräbe u. Glaser, ibid. 163, pag. 343; 170, pag. 88. 150) Gräbe u. Knecht Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, pag. 341 u. 2241. 151) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. 86, pag. 340. 152) Krämer u. Spilker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, pag. 78. 153) E. Nölting, Bull. soc. ind. de Mulh. 1884, pag. 461. 154) Baltzer, nach Muck, Grundz. der Steinkohlenchemie, pag. 98. 155) Guimet, Compt. rend. 88, pag. 592. 156) Berthelot, ibid. 62, pag. 905 u. 947; Ann. Chem. Pharm. 14, pag. 181. 157) R. Anschütz, Ber. d. deutsch

Diese elementaren Bestandtheile kommen in den verschiedensten Formen im Steinkohlentheer vor. In der Hauptsache finden sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe vereinigt vor; geringer ist deren Betheiligung an der Bildung von Phenolen, Basen, Nitrilen, Cyanüren und anderen indifferenten Körpern. Der Sauerstoff ist hauptsächlich in Form von Phenolen vorhanden, während der Schwefel sowohl in freiem Zustand als auch in anorganischer oder organischer Bindung angetroffen wird. Der Stickstoff bildet vorwiegend basische Bestandtheile, tritt dagegen in Form von Cyanverbindungen nur spärlich im Steinkohlentheer auf. Bezüglich der Kohlenwasserstoffcomponenten des Steinkohlentheers hat man lange Zeit angenommen, dass Unterschiede im Charakter zwischen diesen und jenen des Erdöls und des Braunkohlentheers bestehen. KRAEMER und BÖTTCHER (34) haben aber nachgewiesen, dass diese Unterschiede nur in dem Mischungsverhältniss der indifferenten und differenten Kohlenwasserstoffe und der diese beiden Gruppen wieder constituirenden Paraffine und Naphtene einerseits und der condensirten Benzol- und Naphtenabkömmlinge andrerseits liegen.

Je nach seiner Herkunft ist der Steinkohlentheer in seiner Zusammensetzung bedeutenden Schwankungen unterworfen, immer aber herrschen die Kohlenwasserstoffe vor; ihnen zunächst folgen die Phenole, während die Schwefel- und Stickstoffverbindungen, so gross auch die Anzahl von Individuen der letzteren Gattung sein mag, sehr zurücktreten. Begreiflicherweise bildet die Differenz in den Siedepunkten der einzelnen Componenten des Steinkohlentheers die Grundlage für deren Trennung, indessen muss hervorgehoben werden, dass mit Hilfe derselben sich doch nur eine kleine Anzahl von einzelnen Theerbestandtheilen rein darstellen lässt. In einzelnen Fällen, wie beim Naphtalin und Anthracen, erfolgt die Abscheidung unter Zuhülfenahme des Aggregatszustandes, in andern, wie z. B. bei den Phenolen und Basen, durch Extraction mit Laugen oder Säuren, in wieder andern durch Bildung schwerlöslicher Doppelverbindungen (Pikrate), aber über die grösste Menge der indifferenten Bestandtheile des Steinkohlentheers

---

chem. Ges. 1878, pag. 1213. 158) K. E. SCHULZE, Ann. Chem. 227, pag. 143. 159) G. KRAMERS, ibid. 189, pag. 129. 160) H. KÖHLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, pag. 859. 161) W. W. STAVELEY, Chem. Ztg. 1889, pag. 1108. 162) H. KÖHLER, DINGL. Polyt. Journ. 274. 163) WATSON SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 495. 164) G. KRÄMER, durch LUNGE, Ind. des Steinkohlenth., 3. Aufl., pag. 635. 165) EDGAR VON BOYEN, Chem. Ztg. 1889, pag. 905. 166) G. KRÄMER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, pag. 84, 3169, 3269 u. 3276. 167) K. E. SCHULZE, ibid. 1887, pag. 409. 168) C. GRÄBE, Ann. Chem. 167, pag. 125. 169) BELL, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, pag. 1861. 170) WEIDEL u. CIAMICIAN, ibid. 1880, pag. 85. 171) WATSON SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 496. 172) G. LUNGE, Chem. Ind. 1887, pag. 337. 173) H. KÖHLER, DINGL. Polyt. Journ. 270, pag. 233. 174) G. KRÄMER, nach LUNGE, Ind. des Steinkohlenth., 3. Aufl., pag. 637. 175) BEHRENS, DINGL. Polyt. Journ. 208, pag. 368. 176) KÖCHLIN, DUCHATEL u. PERPIGNA, WAGN. Jahresber. 1855, pag. 438. 177) BERNARD, DINGL. Polyt. Journ. 148, pag. 292. 178) DROINET, ibid. 148, pag. 295. 179) JSOARD, ibid. 155, pag. 462. 180) NEWTON, KIRKLAND u. HUSSON, ibid. 200, pag. 356. 181) STILL u. LANE, Engl. Pat. vom 6. Oct. 1871. 182) BUNTE, nach SCHILLING, Handb. der Gasbel., 3. Aufl., pag. 231. 183) BÄCKER, Journ. f. Gasbel. 29, pag. 338; LIEGEL, nach SCHILLING, Handb. der Gasbel., 3. Aufl., pag. 325. 184) KÖRTING, Journ. f. Gasbel. 1886, pag. 543. 185) L. T. WRIGHT, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, pag. 561. 186) H. KÖHLER, Die Fabrikation des Russes u. der Schwärze, Braunschweig 1889. 187) LONGSTAFFE, Proc. Soc. Chem. Ind. 1881, pag. 13. 188) H. E. ROSCOE u. E. SCHORLEMMER, Ausführl. Lehrb. der Chemie, Braunschweig 1877

geht uns bislang jegliche Kenntnis ab, weil uns die bekannten Methoden zur Trennung hier vorläufig im Stich lassen. In neuester Zeit hat indessen G. KRAEMER (35) im Verein mit einigen Mitarbeitern werthvolle Beiträge zur Erforschung dieser Bestandtheile veröffentlicht und es steht zu erwarten, dass auf dem von ihm betretenen Wege im Laufe der Zeit eine vollständige Aufklärung dieses dunklen Gebiets erfolgen wird.

Was zunächst den Gastheer (Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation) anbelangt, so ist derselbe am besten durchforscht, weil er von Anbeginn der Steinkohlentheerindustrie das Rohprodukt war, dessen sich die chemische Technik bedient hat. Er kann daher für alle übrigen Klassen von Steinkohlentheer als Typus dienen. Bei der Verarbeitung liefert derselbe Fraktionen, welche theils nach ihrem spec. Gew., theils nach andern Merkmalen abgenommen werden:

	Ungefähre Grenzen der Siedep. bei der Abnahme	Durchschn. spec. Gewicht	Ungefähre Menge des Destillats
Vorlauf	von 80° C. an	0·9 —0·925	2 bis 3%
Leichtöl . . .	„ 170° C. „	0·995—1·0	2 bis 3%
Carbolöl . . .	„ 230° C. „	1·015—1·025	5%
Kreosotöl . . .	„ 250° C. „	1·045—1·05	20%
Anthracenöl . .	„ 280° C. „	1·085—1·095	10%

Ueber die chemische Natur der Fractionen lässt sich im Allgemeinen das Folgende sagen: Der Vorlauf besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe; er enthält nur untergeordnete Mengen von Basen und Phenolen. Daneben finden sich noch andere, leichtflüchtige Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und auch weit über 100° siedende Bestandtheile, die schon der Leichtölperiode angehören, weil der zur ersten Destillation dienende, einfache Apparat eine genaue Trennung nicht zulässt. Das Leichtöl enthält neben Toluol, Xylol und Cumol schon bedeutende Mengen (ca. 25—30%) Naphtalin und die Hauptmenge des Phenols (ca. 20%),

u. f. Bd. 4, pag. 59. 189) WEYL, CARO u. PERKIN, WAGN. Jahresber. 1879, pag. 1007. 190) LUNGE, Ind. des Steinkohlenth., 3. Aufl., pag. 12 u. 13. 191) WRIGHT, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, pag. 559. 192) PERKIN, Monit. scientif. 1883, Bd. 3, pag. 257. 193) C. ENGLER, Das Erdöl von Baku, Stuttgart 1886. 194) GIRARD u. DELAIRE, Derivés de la houille, pag. 11. 195) VOHL, DINGL. Polyt. Journ. 177, pag. 133. 196) LENNARD, D. R. P. No. 50152. 197) H. PROPPE, D. R. P. No. 55025. 198) HIRSCH, Chem. Ztg. 1884, pag. 136. 199) LUNGE, Ind. des Steinkohlenth., 3. Aufl., pag. 227. 200) HÄUSSERMANN, Ind. der Theerfarbst., pag. 12. 201) Eigene, nicht veröffentlichte Resultate. 202) WURTZ, Mat. col. art., pag. 18. 203) Chemistry by Writers of eminence, Bd. 1, pag. 50. 204) BOULTON, durch LUNGE, Ind. des Steinkohlenth., 3. Aufl., pag. 231. 205) WATSON SMITH, Ibid. 206) KRÄMER u. SPILKER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, pag. 3169. 207) H. HIRZEL, D. R. P. No. 34315. 208) DESIRÉ SAVALLE, Appareils et procédés nouveaux de Distillation, Paris 1876; Bull. de la soc. d'encouragem. 1867, pag. 657; DINGL. Polyt. Journ. 223, pag. 615. 209) COUPIER, Bull. soc. ind. de Mulh. 1866, pag. 260. 210) W. W. STAVELEY, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, pag. 807. 211) P. RIEHM, D. R. P. No. 53307 vom 31. Dez. 1889. 212) MUSPRATT-STOHMANN, Chemie, 3. Aufl., Bd. 6, pag. 1184. 214) LINK, D. R. P. No. 35168 vom 30. Oct. 1885. 215) J. DEHNST, D. R. P. No. 47364 vom 3. Oct. 1888. 216) Chem. Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg, D. R. P. 34947 vom 26. Juli 1885 u. 36372 vom 17. Oct. 1885. 217) E. SCHWARZ u. A. BAUSCHLICHER, D. R. P. 46101 vom 24. Juni 1888. 218) W. P. JENNY, D. R. P. 3577. 219) RAVE, Chem. Ztg. 1888, pag. 145. 220) LUNGE, Steinkohlentheer-

ausserdem noch Bestandtheile des Carbolöls. Letzteres besteht bis zu 40% aus Phenolen (hauptsächlich Kresolen), etwa ebensoviel Naphtalin und dem Rest an flüssigen, höher siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, aus welchen Methylnaphtaline isolirt worden sind. Das Kreosotöl, der Menge nach die Hauptfraction, setzt sich aus ca. 15 bis 20% Phenolen (hauptsächlich Kresolen und Xylenolen), ca. 5% Pyridin- und Chinolinbasen, bis zu 50% Naphtalin und andern festen Kohlenwasserstoffen und ca. 30% flüssigen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe zusammen. Das Anthracenöl endlich enthält nur geringe Mengen von Phenolen (etwa 2—3%), etwa 3% Anthracen, ferner dessen Hydrüre und Homologe, Phenanthren, Pyren, Fluoranthen, Carbazole, Acenaphthen und andere feste Kohlenwasserstofie von unbekannter Constitution, und besteht der Hauptsache nach aus flüssigen, hochmolecularen Kohlenwasserstoffen, über deren Natur so viel wie nichts bekannt ist.

Der Zechentheer (Nebenprodukt der Coaksfabrikation) entspricht im Wesentlichen dem Gastheer, wenn er bei hoher, unterscheidet sich aber durchaus von demselben, wenn er bei niedriger Temperatur erzeugt worden ist. Dabei spielt aber auch die absichtliche Zufuhr oder der Abschluss der Luft eine grosse Rolle. Ausführliche Untersuchungen über Coaksofentheere hat WATSON SMITH (36) veröffentlicht.

Der Theer aus JAMESON-Oefen (Bienenkorböfen mit Luftzufuhr) z. B. zeigt ein spec. Gewicht von nur 0·960 bis 0·994; er enthält kein Benzol, wenig Toluol und etwas mehr Xylole. Der grösste Theil besteht aus zwischen 250° und 350° übergehenden Oelen der Methanreihe. Die höher siedenden Oele enthalten etwas bei 58° schmelzendes Paraffin; der Theer enthält ausserdem bedeutende Mengen phenolartiger Körper, unter denen jedoch wirkliches Phenol fehlt, und welche den complicirten Phenolen des Holztheers ähneln. Naphtalin und Anthracen konnten darin nicht nachgewiesen werden. Somit kann der JAMESON-Theer mit Gastheer gar nicht in Vergleich treten, wie es nach LUNGE (37) »unter allen Umständen eine unbestrittene Thatsache bleibt, dass kein Theer aus Coaksöfen der offenen Art, bei denen Luft in die Vercoakskammer eingelassen wird, einen dem gewöhnlichen Steinkohlentheer ähnlichen Theer ergiebt, d. h. einen solchen, welcher beträchtliche Mengen von Benzol, Naphtalin, Anthracen und andern aromatischen, zur Fabrikation künstlicher Farbstoffe brauchbaren Substanzen enthält.«

Der Theer aus geschlossenen, von aussen geheizten Bienenkorböfen ist gänzlich verschieden von JAMESON-Theer. G. LUNGE (38), welcher einen solchen

---

destillation 1882, pag. 241. 221) H. KÖHLER, Chem. Ztg. 1885, pag. 777. 222) Montan- u. Industrie-Werke J. DAV. STARK, franz. Pat. No. 199866 vom 29. Juli 1889. 223) C. CASPERS, Engl. Pat. vom 9. Mai 1873. 224) PERKIN, WAGN. Jahresber. 1879, pag. 1068. 225) REMY u. ERHART, D. R. P. 38417 vom 19. Jan. 1886. 226) Chem. Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg, D. R. P. 42053 vom 15. April 1887. 227) A. W. HOFMANN, Ann. Chem. Pharm. 47. 228) G. THENIUS, Chem. Centralbl. 1862, pag. 53. 229) JUL. RÜTGERS, Chem. Ind. 1879, pag. 282. 230) HÄUSSERMANN, Ind. der Theerfarbst., pag. 13. 231) SCHULTZ, Chem. des Steinkohlenth., 2. Aufl., pag. 67. 232) Chemiker-Zeitung 1879, pag. 148. 233) KRÄMER, Ueber den Steinkohlentheer, Journ. f. Gasbel. 1887. 234) C. ENGLER, DINGL. Polyt. Journ. 278, pag. 27, 32 u. 78, Phamaceut. Centralhalle 1890, No. 31. 235) G. E. DAVIS, Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, pag. 645. 236) REGNAULT, Ann. chim. phys. 68, pag. 409. 237) W. W. STAVELEY, Chem. News 43, pag. 70. 238) ALLEN, Commerc. Org. Anal., 2. Aufl., Bd. 2, pag. 496. 239) G. LUNGE, Chem, Ind. 1883, pag. 150. 240) BANNOW, Chem. Ind. 1886, pag. 328

von der Zeche »Hibernia« (Dr. C. OTTO u. Co.) untersucht hat, findet, dass derselbe weniger werthvoll für die Verarbeitung auf Rohmaterialien zur Anilinfarbenfabrikation ist, als anderer Zechentheer aus geschlossenen Oefen, weil er offenbar bei niedrigerer Temperatur erzeugt ist. Sein spec. Gewicht beträgt 1·368 und er enthält viel weniger und schlechteres Anilinbenzol und Naphta und auch wenig Anthracen. Sehr auffällig ist sein geringer Gehalt an Naphtalin und die grosse Menge der Phenole. Bei der Destillation ergiebt derselbe:

Vorlauf bis 170°	4·88 %
Mittelöl „ 230°	14·14 %
Schweröl „ 270°	9·99 %
Anthracenöl	22·65 %
Pech	43·41 %
Wasser und Verlust	4·93 %
	100·00

Noch mehr dem Gastheer nähert sich der Theer aus COPPÉE-Oefen; LUNGE (38b), der einen solchen der Zeche Germania untersucht hat, findet ihn sogar mindestens dem besten Gastheer ebenbürtig. Er besass ein spec. Gewicht von 1·1198 und das aus ihm erhältliche Anilinbenzol war reich an wirklichem Benzol und enthielt nur Spuren nicht nitrirbarer Kohlenwasserstoffe. Auch an Schwerbenzolen lieferte er eine reichliche Menge und sein Gehalt an Phenolen, Naphtalin und Anthracen ist ganz normal. Es ist dies leicht begreiflich, wenn man bedenkt, dass diese Oefen mindestens bei eben so hoher Temperatur abgetrieben werden, als Gasretorten. LUNGE erzielte folgende Resultate:

Vorlauf bis 170°	6·55 %
Leichtöl „ 230°	10·54 %
Schweröl „ 270°	7·62 %
Anthracenöl	44·35 %
Pech	30·55 %
Wasser und Verlust	0·39 %
	100·00

Bemerkenswerth ist bei diesem Theer der hohe Gehalt an sogen. Anthracenöl, gegen welches alle übrigen Destillate sehr zurücktreten. Von Interesse ist auch die folgende Zusammenstellung, welche die Resultate zweier Theere aus ein und derselben Kohle enthält, wovon A. in einer Gasfabrik mit gewöhnlichen Retorten, B. in einem HOFFMANN-OTTO- (modif. COPÉE-) Ofen erzeugt worden ist:

---

241) MENDELEJEW, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 371. 242) HANS KREIS, Ann. Chem. 224, pag. 259. 243) G. KRÄMER, Chem. Ind. 1887, pag. 123. 244) BENJ. NICKELS, Chem. News 52, pag. 170. 245) A. W. HOFMANN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, pag. 1732. 246) BENJ. NICKELS, Chem. News 43, pag. 148 u. 150. 247) HOLLAND u. PHILLIPS, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, pag. 296. 248) LEVINSTEIN, ibid. 1884, pag. 77. 249) REUTER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, pag. 2028. 250) NÖLTING, WITT u. FOREL, ibid. 1885, pag. 2068. 251) O. JACOBSEN, ibid. 1876, pag. 256. 252) ED. LUCK, resp. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, Zeitschr. f. anal. Chem. 16, pag. 61. 253) ALLEN, Commerc. Org. Anal., Bd. 2, pag. 529. 254) JAPP u. SCHULTZ, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, pag. 1049. 255) F. MUCK, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenw. 1889, pag. 37. 256) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, pag. 47 u. 913; LADENBURG, Ann. 247, pag. 1. 257) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, pag. 285. 258) W. MARKOWNIKOW, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1892, pag. 141; Chem. Ztg. Rep. 1892, pag. 202. 259) MAX BÖHM u. Co., D. R. P. No. 60747 vom 7. Jan. 1891. 260) P. W. HOFMANN, D.

Gehalt an freiem Kohlenstoff A. 15—25% B. 5—8%.

	A.	B.
Wasser	2·9 %	2·2 %
Leichtöl bis 200°	4·0 %	3·4 %
Anilinbenzol	0·92%	1·1 %
Solvent Naphta	0·20%	0·32%
Kreosotöl	8·6 %	14·5 %
Rohnaphtalin	7·4 %	6·7 %
Anthracenöl	17·4 %	27·3 %
Rein Anthracen	0·6 %	0·7 %
Pech	58·4 %	44·4 %

Auch hier zeigt sich ein auffallend hoher Gehalt an Anthracenölen.

Im Wesentlichen gleich in Zusammensetzung und Eigenschaften ist der Theer aus Carvès-Oefen. Greiff (39) erhielt aus einem solchen aus Hüssener-Oefen in Gelsenkirchen:

59·83% Destillate . . . . { 0·59% Benzole, 80—100° C.; 0·49% „ 100—140° C.; 0·39% Solvent Naphta.; 1·37% reines Phenol.; 0·95% Reinanthracen.

39·51% Pech.
1·66% Verlust.
100·00

Theere aus Simon-Carvès-Oefen sind von S. A. Sadler und Watson Smith untersucht worden. Sie sind von geringerem spec. Gewicht (1·15), ähneln sehr dem Gastheer, enthalten aber mehr Benzol und Carbolsäure und eher weniger Naphtalin und Anthracen.

Ganz und gar vom Gastheer verschieden ist der Hochofentheer, welcher zu verschiedenen Malen von Watson Smith (40) untersucht worden ist. Sein spec. Gewicht beträgt 0·954 und er ergiebt bei der Destillation:

	Gew.-Proc.	Spec.-Gew.
Unter 230° { Wasser	32·3	1·007
Unter 230° { Oel	2·8	0·899
Von 230 bis 300°	7·1	0·971
Von 300° bis zum Erstarren des Oels	13·5	0·994
Erstarrende Oele (Weichparaffin)	17·3	0·987
Coaks	21·5	
Verlust	5·5	

R. P. No. 65131. 261) W. Hanko, Math. Nat. Ber. aus Ungarn 1891, Zeitschr. für angew. Chem. 1892, pag. 554. 262) Wolff, The Med. News 1891, 23./5. 263) Mirowicz, Russk. Med. 1891, No. 14. 264) Chavernac, Bull. gén. de Thérap. 1891, 30./10. 265) Martin Ekenberg, Chem. Ztg. 1892, pag. 958. 266) C. Häussermann, Chem. Ztg. 1867. 267) J. M. Crafts, Compt. rend. 1892, pag. 1110; Chem. Ztg. Rep. 1892, pag. 195. 268) H. Helbing u. W. Passmore, Pharm. Centralh. 1892, pag. 507; Zeitschr. für angew. Chem. 1892, pag. 626. 269) F. Seiler, Schweiz. Wochenschr. für Chem. Pharm. 1892, pag. 364. 270) G. Lambert, Union pharm. 1892, pag. 17. 271) R. Bader, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1892, pag. 58. 272) Rumpf, Zeitschr. für physiol. Chem. 1892, pag. 220. 273) A. Kossler u. E. Penny, ibid. 1892, pag. 117. 274) G. Schacherl, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 1892, pag. 794; Chem. Ztg. Rep. 1892, pag. 365. 275) A. Roos, Pharm. Ztg. 1892, pag. 666. 276) P. Lohmann, ibid. 1892, pag. 679. 277) E. Swoboda, Chem. Ztg. 1891, No. 59.

Benzol, Anthracen und Naphtalin konnten darin nicht nachgewiesen werden, dagegen enthält der Theer viel Paraffin, Phenole (23·1 Vol.%) und Basen (11·09 Vol.%.) Die Phenole enthalten neben wirklicher Carbolsäure Metakresol, Metaxylenol, Pseudocumenol und Naphtole und werden unter dem Namen »Neosot« als Desinfectionsmittel in den Handel gebracht. Die basischen Bestandtheile gleichen denen des Gastheeres und enthalten auch Anilin.

Generatortheer (Theer aus Gasgeneratoren) rangirt in dieselbe Klasse wie Hochofen- und JAMESON-Theer. Einen Theer aus SUTHERLAND's Gasgeneratoren hat WATSON SMITH (41) untersucht. Er zeigt ein spec. Gewicht von 1·08, ist äusserlich dem Gastheer ähnlich, riecht aber anders. Bei der Destillation wurden erhalten:

	Vol.-Proc.	Spec.-Gew.
unter 230°	5·44	0·956
von 230° bis zum beginnend. Erstarren d. Dest.	14·48	0·990
beim Abkühlen erstarrende Destillate	10·40	0·996
Coaks	30·50	
Wasser und Verlust	32·60	

Die Oele enthielten etwas Phenole aber keine Carbolsäure; Naphtalin und Anthracen fehlten ganz, Benzol fast gänzlich. An Paraffin konnten 6·7% des Theeres abgeschieden werden.

Der Oelgastheer, wozu wir allen durch pyrogene Zersetzung hochsiedender Kohlenwasserstoffe erzeugten rechnen, ist ein ganz ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen, wie der Steinkohlentheer. Je nach dem Ausgangsmaterial und der Vergasungstemperatur sind seine quantitativen und qualitativen Verhältnisse Schwankungen unterworfen. LIEBERMANN und BURG (a. a. O.) fanden in dem beim Durchleiten von Braunkohlentheeröl (Gasöl) durch glühende Röhren erhaltenen Theer ca. 4% Benzol und Toluol und 0·9% Rohanthracen. LETNY (a. a. O.) untersuchte ein theerartiges Condensat von der Gasbereitung aus schweren Petroleumrückständen und fand dasselbe dem Steinkohlentheer durchaus entsprechend; er konnte darin Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren neben unveränderten Petroleumkohlenwasserstoffen nachweisen. RUDNEW (a. a. O.) hat einen in der Gasfabrik zu Kasan fabrikmässig erhaltenen Petroleumtheer untersucht und daraus 10 bis 12% Benzol und Toluol, 5% Naphtalin erhalten; er wies auch Anthracen in diesem Theer nach, hat es aber nicht rein abgeschieden. Es kann nicht auffallen, dass dieser Theer weder Phenole noch Basen enthielt. Nach LIEBERMANN (42) enthielt der Theer, welcher auf den Werken der Gebrüder NOBEL in Baku aus Petroleumrückständen im Grossen gewonnen wurde, 17% Rohbenzol bei 120° siedend, entsprechend 4 bis 5% reinem Benzol und nur 0·6% Rohanthracen. Endlich theilt RUDNEW (43) noch mit, dass beim Zersetzen der Petroleumrückstände in einem von NOBEL patentirten Regenerativ-Cupolofen bei der ersten Behandlung 30 bis 40% Theer mit 15—17% 50proc. Benzol erhalten wurden. Wurden die nach der Abscheidung des Benzols wiedergewonnenen Oele noch ein zweites Mal durch den Ofen getrieben, so erhielt man weitere 70% Theer, welcher 7 bis 10% 50proc. Benzol, 16% Naphtalin, 2 bis 3% 30proc. Anthracen ergab und etwa 24% Pech bei der Destillation hinterliess.

Was endlich den Wassergastheer anbelangt, so wurde ein solcher von ELLIOT (a. a. O.) mit folgendem Resultat untersucht:

Spec. Gewicht = 1·10

Die fractionirte Destillation ergab:

Temperaturen	Gewicht des Destillats von 100 Cbcm. Theer	Beschaffenheit
von 80—200° C.	9·2 Grm.	$\frac{2}{3}$ Wasser $\frac{1}{3}$ Oel
von 200—270° C.	11·2 „	feste Masse
	17·7 „	Oel
270° bis zur Pechbildung .	6.0 „	feste Masse
	26·5 „	Oel
Letzte Fraktion	1·7 „	halbfeste Masse
	6·0 „	Oel
	78·3 Grm.	

Die feste Masse der Fraction 200 bis 270° bestand in der Hauptsache aus Naphtalin und enthielt noch 0·82% Anthracen, oder 0·09% vom Gewicht des Theeres. Die aus der Fraction 270° bis zur Pechbildung ausgeschiedene feste Masse war grüngelb und enthielt 26·5% reines Anthracen, entsprechend 1·54% des verarbeiteten Theeres; die Oele dieser Fraction lieferten weitere 3% reines Anthracen = 0·79% vom Theer. In der letzten Fraction endlich ergab die halbfeste Masse 2% Anthracen oder 0·15% vom Gewicht des Theers; das Oel dieser Fraction enthielt 1·81% reines Anthraceen, d. h. 0.11% vom angewandten Theer. Die Gesammtausbeute an Anthracen stellt sich somit auf 2·68% vom Gewicht des Theers. Man wird nicht fehl gehen, wenn man die flüssigen Bestandtheile dieses Theers als identisch mit jenen des Steinkohlentheers betrachtet.

Man erkennt unschwer aus dieser Zusammenstellung, dass sich die Unterschiede in der Qualität der verschiedenen Theersorten lediglich auf das Mischungsverhältniss der einzelnen Bestandtheile derselben beziehen.

Die Bestandtheile des Steinkohlentheers umfassen eine sehr grosse Anzahl von einzelnen chemischen Individuen, es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass mit den bis jetzt isolirten Substanzen die Reihe seiner Componenten noch lange nicht erschöpft ist. Indessen muss auch hervorgehoben werden, dass die Existenz einer Anzahl von Theercomponenten, namentlich basischen Körpern und Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, nicht einwurfsfrei feststeht, da diese Substanzen zum Theil nur von einem Forscher gefunden worden sind. Andrerseits ist es zweifelhaft, ob einzelne Bestandtheile, wie z. B. das Anthracen, dieBenzoesäure, Essigsäure, Schwefel etc., als im Theer präexistirend angenommen werden dürfen, oder ob sich dieselben erst während der Destillation des Theers durch Zerfall andrer Verbindungen bilden, da deren Nachweis im Theere selbst bis jetzt theilweise nicht gelungen ist. Die nachstehende Zusammenstellung umfasst daher alle jenen Substanzen, die bis jetzt entweder aus dem Theere selbst oder einzelnen Fractionen desselben abgeschieden worden sind.

1. Freie Elemente. In grösserer Menge kommt nur der Kohlenstoff (44) im Steinkohlentheer vor und zwar wurden davon bis zu 30% in demselben aufgefunden. Seine Entstehung verdankt derselbe der Zersetzung schwerer Kohlenwasserstoffe an den heissen Wänden der Gasretorten (45). Nach BEHRENS (46) besitzt derselbe folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kohlenstoff	90·836%	91·120%
Wasserstoff	3·058%	3·129%
Asche	0·398%	0·872%

Schwefel, welchen KEHLSTADT (47) und STAVELEY (48) bei der Destillation des Steinkohlentheers beobachtet haben, ist im Theere selbst nicht nachgewiesen worden; KEHLSTADT glaubt, dass sich derselbe aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser gebildet habe.

2. Anorganische Verbindungen finden sich in untergeordneter Menge als Bestandtheile des Steinkohlentheers. Hauptbestandtheil bildet das Wasser, welches Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Rhodanwasserstoff, Cyanwasserstoff, Chlorwasserstoff, Kohlensäure, schweflige und unterschweflige Säure (Gaswasser) gelöst enthält. In der ersten Fraction des Steinkohlentheers hat HELBLING (49) ausserdem noch Schwefelkohlenstoff entdeckt.

3. Die organischen Bestandtheile des Steinkohlentheers bieten die grösste Mannigfaltigkeit dar. In quantitativer Beziehung dominiren die Kohlenwasserstoffe, und es sind sämmtliche Reihen derselben aufgefunden worden.

a) Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} (Paraffine) sind in ihren niedrigsten Gliedern vermuthlich in den bei der Destillation des Theers entweichenden Gasen enthalten. Von flüssigen Individuen der Paraffinreihe wurde von SCHORLEMMER (50) das normale Pentan, C_5H_{12}, Siedep. 37—39° C., nachgewiesen. STAVELEY (51) konnte aus hochsiedenden Theerfractionen Paraffine vom Siedepunkt 60—87° C. und dem spec. Gew. 0·717—0·723 isoliren, welche vermuthlich durch Spaltungen während der Destillation des Theers entstanden sind und vielleicht aus Heptanen, Hexanen, Octanen und Nonanen bestanden haben. Ein Decan, $C_{10}H_{22}$, vom Siedep. 170—171° C., hat O. JACOBSEN (52) in dem zwischen 163—168° siedenden Antheil des leichten Steinkohlentheeröls aufgefunden. Die höchsten Glieder dieser Reihe, die eigentlichen Paraffine von der Formel $C_{18}H_{38}$ bis $C_{27}H_{56}$ sind fest; kleine Mengen davon finden sich als lästiger Bestandtheil des Rohanthracens. Nach PERKIN (53) besitzt das im Steinkohlentheer vorkommende Paraffin einen höheren Schmelzpunkt als das gewöhnliche und ist in Petroleum oder Naphta nur sehr wenig löslich. In der bei 250° siedenden Fraction des Steinkohlentheeröls entdeckte K. E. SCHULZE (54) ein Paraffin vom Schmp. 20°.

b) Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} (Olefine) sind gleichfalls in einigen Vertretern im Steinkohlentheer aufgefunden worden. So isolirte HELBLING (55) das Amylen, C_5H_{10}, und WATSON SMITH (56) schied aus dem Bogheadtheer Hexylen, C_6H_{12}, und Heptylen, C_7H_{14}, ab.

c) Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} (Acetylene) sind nur sehr spärlich vertreten. HELBLING (57) isolirte das Crotonylen, C_4H_6, während es ROSCOE (58) gelang, das Valylen, C_5H_8, allerdings nur durch indirekten Nachweis, zu identificiren.

d) Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-4} (Nonylreihe), sind mit Sicherheit in Theeren noch nicht nachgewiesen worden. TAWILDAROW (59) will in der nach dem Cumol übergehenden, zwischen 175—190° siedenden Fraction des Steinkohlentheers das Nonon, C_9H_{14}, welches bei etwa 174° siedet, aufgefunden haben, hat dasselbe aber nicht in reiner Form isolirt.

e) Die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, C_nH_{2n-6}, sind für den Steinkohlentheer ganz charakteristisch. Von Benzolkohlenwasserstoffen wurden bislang ausser dem Benzol nur solche mit einfachen Seitenketten daraus in reiner Form abgeschieden. Schon LIEBIG (60) erwähnt 1834, dass sich aus der Steinkohle Benzol, C_6H_6, gewinnen lasse. Später machte

JOHN LEIGH (61) geltend, dass er der Entdecker des Benzols im Steinkohlentheer sei; sicher ist aber, dass erst durch die Arbeiten von A. W. HOFMANN (62) (1845) und seines Schülers MANSFIELD (63) das erste Verfahren zur Abscheidung des Benzols aus dem Steinkohlentheer bekannt wurde. Das Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, hat MANSFIELD (64) im Steinkohlentheer entdeckt, und auch das Xylol, $C_6H_5 \cdot (CH_3)_2$, d. h. ein Gemenge der drei Isomeren, scheint derselbe (64) zuerst abgeschieden zu haben. In reinerem Zustand erhielten es RITTHAUSEN (66) und HILKENKAMP (67), aber erst R. FITTIG (68) zeigte, dass dasselbe ein Gemenge isomerer Körper sei und isolirte das Meta- und Para-Xylol. Später fand O. JACOBSEN (69) auch das Orthoxylol im Steinkohlentheer. Das Theerxylol setzt sich aus ungefähr 10 % Ortho-, 70 % Meta- und 20 % Paraxylol zusammen. Von den Trimethylbenzolen sind gleichfalls alle drei, nach der Theorie möglichen Isomeren im Steinkohlentheer aufgefunden worden. FITTIG (70) isolirte das Pseudocumol, $C_6H_3\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(2)\\CH_3\,(4)\end{matrix}$, sowie das Mesitylen, $C_6H_3\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(3)\\CH_3\,(5)\end{matrix}$ während später O. JACOBSEN (71) noch das Hemellithol, $C_6H_3\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(2)\\CH_3\,(3)\end{matrix}$ fand. Nach K. E. SCHULZE (72) bildet das Mesitylen deren Hauptbestandtheil. Tetramethylbenzole wurden von K. E. SCHULZE (73) im Steinkohlentheer aufgefunden. Er isolirte das Durol, $C_6H_2\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(2)\\CH_3\,(4)\\CH_3\,(5)\end{matrix}$, sowie andere Isomere; vorherrschend ist das Isomere von der Stellung 1, 2, 3, 5. Benzolkohlenwasserstoff mit längeren Seitenketten hat O. JACOBSEN (74) im Steinkohlentheer nachgewiesen, aber nicht in reiner Form gewinnen können. Dies ist erst in allerjüngster Zeit E. NÖLTING und G. A. PALMAR (74b) gelungen, welche aus technischem Xylol das Aethylbenzol in Form des charakteristischen Pentabromderivats abscheiden konnten.

Aromatische Additionsprodukte der Benzolkohlenwasserstoffe, welche sich ihrer Zusammensetzung nach der Reihe C_nH_{2n} anschliessen, scheinen gleichfalls in den indifferenten Oelen der betreffenden Theerfractionen vorhanden zu sein. Nach KRÄMER und BÖTTCHER (75) finden sich dieselben in den seither als Paraffine angesprochenen Bestandtheilen des Steinkohlentheers. W. MARKOWNIKOW (258) bezeichnet diese Verbindungen, welche den Uebergang zwischen der Fettreihe und der aromatischen Reihe bilden, als Naphtene. Ihre Zahl ist bereits so gross, dass es vollständig berechtigt erscheint, denselben eine selbstständige Stellung in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen anzuweisen.

Styrol, $C_8H_8 = C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, ist von BERTHELOT (76) aus dem Steinkohlentheer gewonnen worden. In nicht unbeträchtlichen Mengen isolirten es KRÄMER und SPILKER (77) in der zwischen 140—150° siedenden Fraction der leichten Theeröle.

Inden, $C_9H_8 = C_6H_4\begin{matrix}<CH\\<CH_2\end{matrix}$, fanden dieselben (78) in den zu 90 % zwischen 176—182° übergehenden Antheilen des Rohbenzols; aus 10 Kgrm. der erwähnten Fraction konnten 2 Kgrm. des reinen Kohlenwasserstoffs gewonnen werden. Eine besondere Wichtigkeit hat derselbe dadurch, dass er den lange gesuchten Grundkohlenwasserstoff des Indigos bildet.

Die Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe bilden einen Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers. Das Naphtalin, $C_{10}H_8$, selbst, wurde 1820 von GARDEN (79) zuerst aus dem Steinkohlentheer gewonnen. Wie CALVERT (80) mittheilt, enthält der Theer von Newcastler Kohle 58§ Naphtalin; aus deutschen Theeren lassen sich nicht mehr als 10§ abscheiden. Da es sich nur bei sehr hohen Temperaturen und zwar aus den meisten organischen Substanzen bildet, so enthalten es Theere, welche bei niedriger Temperatur gewonnen sind, gar nicht.

Methylnaphtaline, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$, wies zuerst REINGRUBER (81) in der zwischen 220—270° siedenden Theerölfraction (Kreosotöl) nach. K. E. SCHULZE (82) isolirte daraus das α- und β-Methylnaphtalin und zeigte, dass das gewöhnliche Kreosotöl des Handels von dem Gemisch beider etwa 6§, und zwar vorherrschend das β-Isomere, enthält. Dimethylnaphtaline, $C_{10}H_6 \cdot (CH_3)_2$, fanden EMMERT und REINGRUBER (83) in derselben Fraction, konnten aber eine Trennung derselben in die einzelnen Isomeren nicht erzielen. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ und $C_{10}H_{12}$, welche BERTHELOT (84) in geringen Mengen im Theer aufgefunden und als Naphtalindi- und -tetrahydrür angesprochen hat, werden von KRÄMER und BÖTTCHER (85) eher für Körper von den Formeln

$$C_6H_4 — C_2H_2 \diagdown C_2H_4 \diagup \quad \text{und} \quad C_6H_4 — C_2H_4 \diagdown C_2H_4 \diagup$$

gehalten. Acenaphten, $C_{10}H_{10} = C_{10}H_6 \langle {CH_2 \atop | \atop CH_2}$, entdeckte BERTHELOT (86) unter den Bestandtheilen des Steinkohlentheers neben seinem Dihydrür, $C_{12}H_{12}$.

Diphenyl, $C_{12}H_{10} = C_6H_5 \cdot C_6H_5$, fanden FITTIG und BÜCHNER (87); sein Nachweis gelang auch K. E. SCHULZE (88) neben dem von Methyldiphenylen, $C_{13}H_{12}$, doch war es nicht möglich, letzteres in reiner Form zu erhalten.

Fluoren, $C_{13}H_{10} = {C_6H_4 \atop | \atop C_6H_4} \rangle CH_2$, wurde von BERTHELOT (89) isolirt; es existiren eine Reihe von Isomeren, deren theilweises Vorkommen im Theer wahrscheinlich ist.

Anthracen, $C_{14}H_{10} = C_6H_4 \langle {CH \atop | \atop CH} \rangle C_6H_4$, kommt nur in relativ geringer Menge im Steinkohlentheer vor und wurde von DUMAS und LAURENT (90) daraus zuerst dargestellt. Ob dessen Hydrüre, $C_{14}H_{12}$ und $C_{14}H_{16}$ gleichfalls im Theer vorkommen, ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Von Homologen ist bis jetzt nur das von WEILER (91) entdeckte Methylanthracen, $C_{14}H_9 \cdot CH_3$, durch JAPP und SCHULTZ (92) in geringer Menge als Begleiter des Anthracens aufgefunden worden. Immerhin bildet es aber einen von den Alizarinfabriken sehr ungern gesehenen Gast, weil es bei dem üblichen Reinigungsverfahren sich nicht vollständig entfernen lässt und dem daraus gewonnenen Alizarin Gelbstich ertheilt.

Das Phenanthren, $C_{14}H_{10} = {C_6H_4 - CH \atop | \quad\quad \| \atop C_6H_4 - CH}$, wurde gleichzeitig von C. GRÄBE (93) und von FITTIG und OSTERMAYER (94) in den letzten Fractionen des Steinkohlentheers und im Rohanthracen nachgewiesen, von welchem es einen bedeutenden Bestandtheil ausmacht. Aus dem gleichen Material isolirte ZEIDLER (95) zwei andere Kohlenwasserstoffe, das Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$, und das Synanthren, $C_{14}H_{10}$, über deren Constitution nichts Näheres bekannt ist,

Ferner fanden sich darin noch das Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$, 1877 von FITTIG und GEBHARD (96) daraus abgeschieden, und das Pyren, $C_{16}H_{10}$, 1837 von LAURENT bereits entdeckt, aber erst 1870 von GRÄBE (97) rein dargestellt.

Chrysen, $C_{18}H_{12} = \begin{matrix} C_6H_4 & \text{——} & C_2H_2 \\ & \diagdown C_{10}H_6 \diagup & \end{matrix}$, hat LAURENT (98) bereits 1837 aus dem Steinkohlentheer isolirt; in grösseren Mengen erhält man es bei der trocknen Destillation des Steinkohlentheerpechs neben dem 1862 von FRITZSCHE (99) aufgefundenen, aber nicht näher untersuchten Chrysogen.

Reten, $C_{18}H_{18}$, wurde von KRAUSS (100) aus Steinkohlentheer gewonnen; einen Kohlenwasserstoff, $C_{22}H_{24}$, entdeckte RASENACK (101) darin und bezeichnete ihn als Parachrysen; es ist wahrscheinlich, dass derselbe mit dem von BURG (102) aus Braunkohlentheer gewonnenen Picen identisch ist.

Benzerythren, $C_{24}H_{18}$, von BERTHELOT (103) aus Steinkohlentheer gewonnen, ist von SCHULTZ (104) als Triphenylbenzol charakterisirt worden.

Ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, isolirte H. MÜLLER (105), doch ist über die Constitution desselben nichts Näheres bekannt geworden.

Wahrscheinlich Gemische verschiedener hochmolekularer Kohlenwasserstoffe sind die von CARNELLEY (106) abgeschiedenen und als Bitumene bezeichneten beiden Substanzen von schwarzer Farbe und muscheligem Bruch.

Die sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen bilden nächst den Kohlenwasserstoffen einen Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers; dieselben besitzen zum Theil sauren, zum Theil neutralen Charakter, doch herrschen die Verbindungen der ersteren Art, und zwar wiederum die der aromatischen Reihe bei Weitem vor. Unter den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des Steinkohlentheers scheinen die Phenole die primären Produkte zu sein, während die neutralen Verbindungen secundären Zersetzungen der Phenole, die Säuren und Alkohole dagegen ebensolchen Reactionen, welche durch die Reinigung der einzelnen Destillate bedingt werden, ihre Entstehung verdanken.

Von Hydroxylderivaten der Fettsäurereihe wurde bis jetzt nur der Aethylalkohol, $C_2H_5 \cdot OH$, unter den Bestandtheilen des Rohbenzols aufgefunden. O. N. WITT (107) sowie VINCENT und DELACHANAL (108) fanden denselben bis zur Menge von 3%, dagegen gelang es K. E. SCHULZE (109) nicht, Aethylalkohol zu isoliren. Auch KRÄMER (110) bezweifelt dies Vorkommen und erklärt sich den Widerspruch dadurch, dass die genannten Autoren unter Rohbenzol bereits gereinigtes Handelsbenzol (50 oder 90proc.) verstehen, in welchem durch Einwirkung der Reinigungssäure auf gelöstes Aethylen erst Aethylenschwefelsäure und aus dieser durch Einwirkung von Aetznatron bei der nachfolgenden Laugenbehandlung Aethylalkohol sich gebildet haben konnte.

Hydroxylverbindungen der aromatischen Reihe kommen in grosser Anzahl im Steinkohlentheer vor. Ihre Gesammtmenge schwankt natürlich nach der Natur des Theers und beträgt für gewöhnlichen Gastheer etwa 10—12%, welche sich auf die verschiedenen Fractionen etwa folgendermaassen vertheilen:

Vorlauf	5— 6%
Leichtöl	10—15%
Carbolöl	30—35%
Kreosotöl	15—20%
Anthracenöl	2—4%

Vorlauf und Leichtöl enthalten hauptsächlich Phenol und wenig Kreosole, Carbolöl und Kreosotöl hauptsächlich Kresole und Xylenole, während das An-

thracenöl die Naphtole, Anthrole und ähnliche Phenole, die zum grössten Theil noch nicht isolirt sind, enthält. Das Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$, wurde zuerst von RUNGE (111) im Jahre 1834 aus dem Steinkohlentheer isolirt und von LAURENT (112) eingehender untersucht. 1854 fanden dann WILLIAMSON und FAIRLIE (113) das Kresol, $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$, von welchem IHLE (114), sowie TIEMANN und SCHOTTEN (115) gezeigt haben, dass es ein Gemisch aller drei möglichen Isomeren ist, in welchem die Ortho- und Paraverbindung vorherrschen und das Metakresol nur in sehr untergeordneter Menge vertreten ist. Zu einem andern Resultat gelangt K. E. SCHULZE (116), welcher die Zusammensetzung des Kresolgemisches nach seinen Erfahrungen folgendermaassen schätzt.

Metakresol	etwa	40 %
Orthokresol	„	35 %
Parakresol	„	25 %

Xylenol hat bereits HUGO MÜLLER (117) 1865 im Steinkohlentheer entdeckt, aber erst K. E. SCHULZE (118) isolirte daraus das 1, 3, 5-Xylenol als Hauptbestandtheil, sowie geringere Mengen von 1, 2, 4-Xylenol. Im Anthracenöl fanden ferner K. E. SCHULZE (119) die beiden isomeren Naphtole, $C_{10}H_7 \cdot OH$, und NÖLTING (120) das Anthrol, $C_{14}H_{10}O$, sowie das isomere Phenanthol, $C_{14}H_{10}O$, ohne dass es ihm indessen gelungen wäre, dieselben in reiner Form abzuscheiden. Oxyphenole sind bis jetzt im Steinkohlentheer nicht nachgewiesen worden. Dagegen fand SMERZLIKAR in den höchst siedenden Fractionen der rohen Carbolsäure eine butterartige Substanz, die von H. SCHWARZ (121) näher untersucht, und aus 3 isomeren Verbindungen, $C_{15}H_{17}O$, bestehend erkannt worden ist, welche er α-, β- und γ-Pyrokresol bezeichnet, obgleich deren indifferentes Verhalten gegen Alkalien es wahrscheinlich macht, dass sie eine Hydroxylgruppe nicht enthalten. Sie sind secundären Ursprungs und entstehen, wenn die Dämpfe der Kresole glühende Flächen passiren. Auch die von RUNGE (122) bereits 1859 beobachtete Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$, hat sich offenbar erst bei der Behandlung der Oele mit Reagentien gebildet.

Die aus einzelnen Theerfractionen isolirten organischen Säuren sind wahrscheinlich ebenfalls secundärer Abkunft. VINCENT und DELACHANAL (123) fanden die Essigsäure, $C_2H_4O_2$, bei der Destillation des Rohbenzols mit Alkalien und K. E. SCHULZE (124) entdeckte Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, in den Rückständen von der Phenolfabrikation; beide sind offenbar Zersetzungsprodukte der betreffenden Nitrile, deren Anwesenheit im Steinkohlentheer nachgewiesen ist.

Von indifferenten, sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des Steinkohlentheers wurden von K. E. SCHULZE (125) das Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, sowie das Methyl-Aethylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Rohbenzol isolirt, ihre Entstehung aber einer secundären Reaktion zwischen Schwefelsäure und Methyl-, beziehungsweise Aethylacetylen zugeschrieben. Endlich fanden G. KRAEMER und SPILKER (126) in der zwischen 168 bis 175° siedenden Fraction des Schwerbenzols das Cumaron, $C_8H_6O = C_6H_4 \underset{\diagdown O \diagup}{—} C_2H_2$, welches zuerst von FITTIG und EBERT als Spaltungsprodukt der Cumarilsäure beobachtet und von HANTZSCH der Klasse der Furfurane eingereiht worden ist.

Von untergeordneter Bedeutung ist das Vorkommen schwefelhaltiger organischer Verbindungen unter den Bestandtheilen des Steinkohlentheers. Schon MANSFIELD (127) erwähnt einer leichtsiedenden, schwefelhaltigen Substanz, die

er in nicht unbeträchtlicher Menge (30 bis 40 Grm. aus 50 Liter Theer) erhalten und mit dem Namen Alliol belegt hat. Später hat auch VOHL (128) ähnliche, unter 80° siedende Schwefelverbindungen darin aufgefunden; es bleibt zweifelhaft, ob diese Substanzen als Mercaptane anzusprechen sind, oder mit Schwefelkohlenstoff verunreinigte Kohlenwasserstoffe waren. Eine neue Klasse von Schwefelverbindungen, die Thiophene, hat VICTOR MEYER (129) im Steinkohlentheer entdeckt, dessen erster Vertreter das Thiophen, C_4H_4S, ist. Im Verein mit H. KREIS fand derselbe (130) später das Thiotolen (Methylthiophen), C_5H_6S, während K. E. SCHULZE (131) aus der Xylolreinigungssäure das Thioxen (Dimethylthiophen), C_6H_8S, abgeschieden hat. Nach V. MEYER ist es zweifellos, dass diese Verbindungen bereits im Theer vorhanden sind, und nicht erst durch secundäre Reactionen gebildet werden.

Die stickstoffhaltigen organischen Bestandtheile des Steinkohlentheers bilden zwar in ihrer Gesammtmenge nur einen kleinen Bruchtheil (ca. ½ § vom Gewicht des Theers), doch herrscht unter ihren einzelnen Repräsentanten eine grosse Mannigfaltigkeit. Wir finden darunter namentlich eine grosse Anzahl basischer Körper, wie Chinolin- und Pyridinbasen, Carbazole, Cyanverbindungen und andere indifferente Bestandtheile.

Von substituirten Ammoniaken der Fettsäurereihe sind bis jetzt keine Vertreter in reiner Form isolirt worden. Eine Base, $C_6H_{13}N$, von unbekannter Constitution hat FRITZSCHE (132) abgeschieden und hält sie für identisch mit dem Cespidin von OWEN und CHURCH (133); neueren Untersuchungen (134) zufolge scheint dieselbe aus einer Verbindung von Pyridin mit Wasser, $C_5H_5N + 3H_2O$, zu bestehen. Auch die Basen der Benzolreihe scheinen nur spärlich vertreten zu sein. Ausser dem bereits von RUNGE (135) aufgefundenem Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$, welches nach WATSON SMITH (136) in allen Fractionen des Steinkohlentheers, besonders aber im Leichtöl von 0·9 bis 1·0 spec. Gew. in minimaler Menge vorkommt, sind andere Vertreter dieser Reihe bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Ungleich bedeutender ist das Vorkommen von Basen der Pyridinreihe im Steinkohlentheer, so dass dieselben, namentlich seit sie als Denaturirungsmittel für Branntwein eine grössere Bedeutung erlangt haben, daraus technisch gewonnen werden. Sie finden sich hauptsächlich in der Leichtölfraction, sind aber auch in geringeren Mengen in allen übrigen Fractionen enthalten. Das Pyridin, C_5H_5N, selbst ist von GREVILLE WILLIAMS (137) zuerst im Steinkohlentheer aufgefunden worden; aus dem aus Theerölen abgeschiedenen Basengemisch isolirten es GOLDSCHMIDT und CONSTAM (134) in Verbindung mit Wasser, $C_5H_5N + 3H_2O$. PICOLIN, C_6H_7N, wurde von ANDERSON (138) im Theer entdeckt, aber erst GOLDSCHMIDT und CONSTAM (134) sowie K. E. SCHULZE (139) schieden daraus das α- und γ-Picolin ab. Das Letztere wurde von LADENBURG (257) in annähernd reinem Zustand daraus gewonnen, und gleichzeitig von ihm auch die Anwesenheit des β-Picolins im Theer festgestellt. Von den isomeren Lutidinen entdeckten GREVILLE WILLIAMS (140) und OECHSNER DE CONINCK (141) einen Vertreter, der als γ-Aethylpyridin zu betrachten ist; LADENBURG und ROTH (256) fanden das α-α-und α-γ-Lutidin, eine Beobachtung, die von LUNGE und ROSENBERG (142) bestätigt worden ist. Collidine sind mit Sicherheit noch nicht gefunden worden, dagegen hat THENIUS (143) noch die Basen Parvolin, $C_9H_{13}N$, Coridin, $C_{10}H_{15}N$, Rubidin, $C_{11}H_{17}N$, und Viridin, $C_{12}H_{19}N$, aus dem Steinkohlentheer isolirt, über deren wirkliche Existenz indessen anderweitige Angaben fehlen.

Auch von den Basen der Chinolinreihe finden sich eine ganze Anzahl im Steinkohlentheer vor. So fand bereits RUNGE 1834 (a. a. O.) das Chinolin, C_9H_7N, und beschrieb es unter dem Namen Leukolin; später zeigten E. JACOBSEN und REIMER (144), dass RUNGE's Leukolin auch noch dessen erstes Homolog, das Chinaldin, $C_9H_6N \cdot CH_3$, enthält. Eine damit isomere Base, das Iridolin, $C_{10}H_9N$, welche zugleich isomer mit Lepidin aus Cinchonin ist, fand WILLIAMS (145) im Steinkohlentheer; gleichzeitig entdeckte derselbe auch das Cryptidin, $C_{11}H_{11}N$, welches seinerseits isomer mit Dispolin aus Cinchonin ist. In die Klasse der Chinoline gehört wahrscheinlich auch das Acridin, $C_{13}H_9N$, welches GRÄBE und CARO (146) aus dem Rohanthracen isolirt haben, und für das RIEDEL (147) die Formel

N

aufgestellt hat. Naphtochinoline und Anthrachinoline sind im Steinkohlentheer bis jetzt nicht nachgewiesen worden.

Zu den nichtbasischen stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Steinkohlentheers gehört zunächst das Pyrrol, C_4H_5N, welches bereits RUNGE (a. a. O.) darin aufgefunden hat, aber erst von ANDERSON (148) rein dargestellt worden ist. Auch die Carbazole, welche als Imide des Diphenyls und seiner Homologen zu betrachten sind, sind hier zu erwähnen. In ziemlich bedeutender Menge fanden GRÄBE und GLASER (149) das Phenylcarbazol, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!NH$, in den Anthracenrückständen. BRUNCK isolirte später aus dem gleichen Material das Naphtylphenylcarbazol, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_7\end{matrix}\!>\!NH$, welches von GRÄBE und KNECHT (150) eingehender studirt worden ist.

Organische Cyanverbindungen finden sich nur in verschwindend kleiner Menge im Steinkohlentheer; VINCENT und DELACHANAL (151) fanden das Cyanmethyl (Acetonitril), $CH_3 \cdot C \equiv N$, in dem unter 80° siedenden Antheil des Rohbenzols. Das Benzonitril, $C_6H_5 \cdot C \equiv N$, entdeckten KRÄMER und SPILKER (152) in der zwischen 168 bis 175° siedenden Fraction des Schwerbenzols. Aus leichtem Steinkohlentheeröl hat ferner E. NÖLTING (153) Cyanverbindungen isolirt, die er für Methylisocyanür, $CH_3 \cdot N \equiv C$, oder Aethylisocyanür $C_2H_5 \cdot N \equiv C$, hält und denen er die zuweilen beobachteten giftigen Wirkungen der Leichtöle zuschreibt.

Theorie der Theerbildung.

Die grosse Anzahl von Individuen der verschiedensten Körperklassen, welche nach dem Vorstehenden aus dem Steinkohlentheer isolirt worden sind, lässt erkennen, dass der Process der Theerbildung ein äusserst complicirter ist, bei dem der Möglichkeit secundärer Reactionen ein weites Feld geboten ist. Da der Steinkohlentheer, im Gegensatz zu andern Theerarten, in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe besteht, so lag der Gedanke nahe, die Steinkohle als aus aromatischen Substanzen zusammengesetzt zu betrachten (154). Gestützt wurde diese Annahme durch eine Beobachtung von GUIMET (155), welcher in der Steinkohle keinen freien Kohlenstoff, dagegen eine Anzahl aromatischer Substanzen nachweisen konnte. Dass bei der trockenen Destillation

derselben unter geeigneten Bedingungen die ganze Benzolreihe entsteht, beweist natürlich nicht die Präexistenz einzelner Glieder derselben in der Steinkohle, und zwar um so weniger, als wir neuerdings auch wissen, dass unter anderen Bedingungen hauptsächlich Glieder der Fettreihe entstehen, wie ja überhaupt aus den Arbeiten von BERTHELOT namentlich hervorgeht, dass wir aus Fettkörpern aromatische und aus letzteren wieder Fettkörper erhalten können, je nachdem wir die Dämpfe derselben geeigneten Temperaturen unterwerfen.

BERTHELOT's (156) glatte Synthese des Benzols aus Acetylen

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

macht es wahrscheinlich, dass dies bei der Bildung des Benzols eine grosse Rolle spielt. O. JACOBSEN (157) hat gezeigt, dass sich die Bildung der andern Benzolkohlenwasserstoffe leicht und ungezwungen unter Zuhülfenahme des Allylens und seines höheren Homologs erklären lässt:

```
→CH─CH─CH                 →CH─CH─CH
  ‖  ‖  ‖       ;           ‖  ‖  ‖       ;
  CH CH CH→                 CH CH CH→
    Benzol                  |
                            CH3
                                Toluol

→CH─CH─CH ;      CH─CH─CH ;       →CH CH─CH ;
  ‖  ‖  ‖         ‖  ‖  ‖            ‖  ‖  ‖
  C  C  CH→     →C   C  CH→          C─C  CH→
  |  |            |  |               |  |
  CH3 CH3         CH3 CH3            CH3 CH3
  Metaxylol       Paraxylol          Orthoxylol

                                         CH3
                                         |
→CH─CH─CH ;      →CH─CH CH→ ;     →CH─C   CH→ ;
  ‖  ‖  ‖          ‖  ‖  ‖          ‖  ‖   ‖
  C  C  CH→        C  C─C           C  C─CH
  |  |  |          |  |  |          |  |
  CH3 CH3 CH3      CH3 CH3 CH3      CH3 CH3
  Mesitylen        Pseudocumol      Hemellithol
```

Diese Hypothese von JACOBSEN hat R. ANSCHÜTZ (157) auch auf die höheren Kohlenwasserstoffe ausgedehnt und deren Bildung unter Wasserstoffaustritt erklärt:

```
      CH             H                H     H
                     C                C     C
  HC      CH             CH      HC      C      CH
                +                =                   + H2
  HC      CH             CH      HC      C      CH
      CH             C                C     C
                     H                H     H
    Benzol      2 Mol. Acetylen       Naphtalin

       H     H          H
       C     C          C
   HC     C     CH          CH
                      +          =
   HC     C     CH          CH
       C     C          C
       H     H          H
       Naphtalin     2 Mol. Acetylen
```

Digitized by Google

H H H
C C C
HC C C CH
+ H_2
HC C C CH
C C C
H H H

Anthracen

H H H H
C C C C
HC C CH + = HC C CH
+ H_2
HC C CH CH HC C C CH
C C C C
H H CH H
CH = CH HC CH
CH

Naphtalin — 2 Mol. Acetylen — Phenanthren

Nach ANSCHÜTZ ist es auch denkbar, dass derartige Diphenylenderivate, wie Fluoren (Diphenylenmethan), Phenanthren (Diphenylenäthylen) aus den primär gebildeten Diphenylabkömmlingen (Diphenylmethan, Diphenyläthylen) entstanden sind und er stellt für die Condensationen der letzteren durch starke Hitze folgende Gesetzmässigkeit auf: »Pyrocondensationen von Phenylphenylderivaten zu Diphenylenderivaten finden immer so statt, dass die die Phenylreste zusammenhaltenden Atome oder Atomgruppen zu der Bindungsstelle der Phenylenreste die Diorthostellung einnehmen.«

Eine andere Theorie der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe hat später K. E. SCHULZE (158) aufgestellt; danach sind die primären Produkte der trockenen Destillation der Steinkohle Phenole, welche bei weiterer Einwirkung der Hitze theilweise unter Bildung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen Wasser abspalten, während ein anderer Theil derselben zu niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen reducirt, oder endlich durch gänzlichen Zerfall der Moleküle in Leuchtgas übergeführt wird. Ein Theil derselben entgeht unzersetzt der Einwirkung der Hitze, sobald ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Reactionen eingetreten ist. Zu dieser Theorie gelangt SCHULZE durch die Beobachtung, dass die von ihm aus dem Anthracenöl abgeschiedenen Phenole sich beim Destilliren theilweise unter Abspaltung von Wasser zu flüssigen Kohlenwasserstoffen zersetzen.

Bekanntlich ist es auch KRAMERS (159) gelungen, beim Leiten von Phenoldämpfen durch ein glühendes Rohr die Bildung von Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und wenig Phenanthren zu beobachten. Auch H. KÖHLER (160) hat gefunden, dass sich aus den Phenolen leicht siedender Theerfractionen unter geeigneten Umständen durch Abspaltung von Wasser und Kohle Kohlenwasserstoffe der Anthracenreihe zu bilden vermögen. Spaltungen unter Wasseraustritt während der Destillation des Theeres beobachteten dann ferner W. W. STAVELEY (161) und H. KÖHLER (162). Gelegentlich der Untersuchung eines an Phenolen sehr reichen Hochofentheers kommt WATSON SMITH (163) zu dem Schlusse, dass die Theorie von SCHULZE, obwohl sie viel Wahrscheinlichkeit habe, doch auf die Bildung des Benzols selbst nicht angewendet werden könne.

Gegen dieselbe Theorie wendet G. KRÄMER (164) ein, dass die Phenole weit widerstandsfähiger als die Olefine, ja selbst als die Benzole sind, und letztere daher unmöglich aus ersteren entstehen können. KRÄMER hält es für wahrscheinlich, dass die Benzole aus den Paraffinen mit dem Durchgangsstadium der Olefine gebildet werden und dass, soweit sauerstoffhaltige Körper dabei mitwirkten, dies noch Fettkörper, wie Säuren, Lactone und Halbphenole mit langen Seitenketten sind, die ja im Braunkohlen- und Generatortheer in der That vorkommen. Eine Beobachtung über die Bildung des Picens bei der Paraffinfabrikation hat EDGAR VON BOYEN (165) zu der Ueberzeugung geführt, dass dieser Kohlenwasserstoff nicht aus Paraffin entsteht, sondern aus einem Hydrür oder Polyhydrür des Picens selbst, welches durch den anwesenden Schwefel oder den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. Er vermuthet, dass das Auftreten von Fluoren, Chrysen und Pyren bei der Destillation des Steinkohlentheers auf ähnliche Ursachen zurückzuführen ist. Diese Frage ist indessen in allerjüngster Zeit durch eine Reihe höchst interessanter und werthvoller Untersuchungen, welche G. KRÄMER (166) im Verein mit SPILKER, EBERHARDT und KLOTZ ausgeführt hat, entschieden worden. Danach kann die bisherige Annahme, dass die aromatischen Bestandtheile des Steinkohlentheers vorzugsweise durch Zusammenschweissen von Acetylenen und deren weiteren Condensationsprodukten unter Wasserstoffaustritt entstehen sollen, nicht mehr als gesichert gelten. Als Kohlenwasserstoffbildner haben diese Forscher, wenigstens so weit hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe in Betracht kommen, das von ihnen im Steinkohlentheer aufgefundene Cumaron, sowie das Styrol unzweifelhaft nachgewiesen. So gelang denselben die glatte Synthese des Chrysens beim Leiten der Dämpfe von Naphtalin und Cumaron durch ein glühendes Rohr:

$$\underset{\text{Cumaron}}{C_6H_4\underset{\diagdown O \diagup}{-}C_2H_2} + \underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} = \underset{\text{Chrysen.}}{C_6H_4\underset{\diagdown C_{10}H_6 \diagup}{——}C_2H_2} + H_2O$$

Wurde an Stelle von Naphtalin-Benzoldampf angewandt, so entstand ebenso glatt Phenanthren:

$$\underset{\text{Cumaron}}{C_6H_4\underset{\diagdown O \diagup}{-}C_2H_2} + \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} = \underset{\text{Phenanthren.}}{C_6H_4\underset{\diagdown C_6H_4 \diagup}{——}C_2H_2} + H_2O$$

Das Styrol bildet mit den methylirten Benzolen molekulare Verbindungen, welche bei pyrogener Condensation Anthracen und dessen Homologe liefern:

$$\underset{\text{Toluolstyrol}}{C_6H_5-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_2\cdot C_6H_5} = \underset{\text{Anthracen}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}C_6H_4} + CH_4 + H_2$$

$$\underset{\text{m-Xylolstyrol}}{C_6H_5-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-\overset{1}{C}H_2\cdot C_6H_4\cdot \overset{3}{C}H_3} = \underset{\text{Methylanthracen}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}C_6H_3\cdot CH_3} + CH_4 + H_2$$

$$\underset{\text{Pseudocumolstyrol}}{C_6H_5-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2} = \underset{\text{Dimethylanthracen.}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}C_6H_2(CH_3)_2} + CH_4 + H_2$$

Unzweifelhaft können sämmtliche Methylanthracene leicht auf diese Weise erhalten werden; dagegen gelang es nicht, das Benzol selbst in derselben Weise mit Styrol zu combiniren, woraus hervorgeht, dass dazu eine Methylgruppe er-

forderlich ist und die entstehenden Körper demnach als Derivate des Propans zu betrachten sind. Aus diesen Synthesen erklärt sich auch das Vorkommen von Parallelreihen von Kohlenwasserstoffen im Steinkohlentheer, wie sie in dem Anthracen und Phenanthren so charakteristisch veranschaulicht sind. Es darf mit Sicherheit angenommen werden, dass derartige Isomerien auch noch in anderen, noch unbekannten Bestandtheilen des Steinkohlentheers nachzuweisen sind, und wir sehen daher in den beschriebenen Synthesen eine weitere, sehr einleuchtende Erklärung für die erstaunliche Mannigfaltigkeit in den schon heute bekannten Bestandtheilen desselben.

Bezüglich der Bildung des Cumarons und Styrols hält es KRÄMER für wahrscheinlich, dass dieselben als durch Abbau aus gewissen Säuren der Fettreihe (Cumarilsäure, Zimmtsäure) entstanden aufzufassen sind, wie sie im Steinkohlentheer als Ammoniakverbindungen oder als noch complicirtere Paarlinge in der Steinkohle selbst präexistirend gedacht werden können. Man kann sich dieselben allerdings auch durch Aufbau entstanden denken, ähnlich wie das Anthracen aus dem Styrol; so z. B. könnte das Styrol aus dem Aethylen, dem ersten Styrol der Fettreihe, durch Condensation mit Toluol entstanden sein. Auf Grund der bereits erwähnten BERTHELOT'schen (a. a. O.) Synthesen vermittelst Acetylen und Aethylen kann man alle derartigen Kohlenwasserstoffe sich aus den einfachsten Bruchstücken entstanden denken: Wie das Benzol als ein Triacetylen, so wäre das Styrol als ein Tetraacetylen zu betrachten, indessen weist KRÄMER mit Recht darauf hin, dass die pyrogenen Processe bei der Vergasung der Steinkohle in erster Linie den Abbau dieser, auf alle Fälle sehr complicirten Substanz bewirken. Daneben laufen aber gewiss auch noch andere, secundäre Processe, veranlasst durch die unvermeidliche Ueberhitzung der ersten Spaltungsprodukte an den heissen Wänden der Retorten, auf welchen die Bildung vieler namentlich hochsiedender Bestandtheile des Steinkohlentheers beruhen mag, immer sind dies aber nur Condensationen wasserstoffreicher Kohlenstoffverbindungen zu wasserstoffärmeren, niemals wird umgekehrt Wasserstoff sich in das Molekül einschieben können.

An der Bildung aromatischer Substanzen nehmen aber jedenfalls auch die Naphtene, welche in den schweren indifferenten Oelen des Steinkohlentheers nachgewiesen worden sind, einen bemerkenswerthen Antheil. W. MARKOWNIKOW (258) macht auf den nahen Zusammenhang des einfachsten Gliedes dieser Reihe, des Hexanaphtens, mit normalem Hexan einerseits und Benzol andererseits aufmerksam:

$$\underset{\text{Normales Hexan}}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}; \quad \underset{\text{Hexanaphten}}{\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix}}; \quad \underset{\text{Benzol.}}{\begin{matrix} & CH & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CH & \end{matrix}}$$

Diese Zwischenstellung der Naphtene, zwischen den Verbindungen der Fettreihe und jenen der aromatischen Reihe ist sehr bemerkenswerth und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass ein grosser Theil der im Steinkohlentheer gefundenen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wenn auch vielleicht nicht die ersten Glieder dieser Reihe, denselben ihre Entstehung verdanken.

Betrachtungen über die Mengenverhältnisse der im Steinkohlentheer vorkommenden isomeren Verbindungen führen K. E. SCHULZE (167) zu dem

Schlusse, dass sich durch die bei der Vergasung der Steinkohle stattfindenden pyrogenen Synthesen hauptsächlich Metaverbindungen bilden, weil dieselben gegen hohe Hitzegrade am beständigsten sind. Folgende Uebersicht veranschaulicht dieses Ergebniss recht deutlich. Es finden sich im Steinkohlentheer:

Meta-Xylol als Hauptmenge, Ortho-Xylol weniger;

1-3-5-Trimethylbenzol (3 Metastellungen) als Hauptmenge,
1-2-3- und 1-3-4-Trimethylbenzol (je eine Metastellung) weniger;
1-2-3-5-Tetramethylbenzol (3 Metastellungen) als Hauptmenge,
1-2-4-5-Tetramethylbenzol (2 Metastellungen) weniger;
Meta-Kresol als Hauptmenge, Ortho- und Para-Kresol weniger;
1-3-5-Xylenol als Hauptmenge,
1-2-4-Xylenol weniger.

Hinsichtlich der Phenole muss es dahingestellt bleiben, ob man sich dieselben aus Acetylenen und Wasser

$$3C_2H_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + H_2$$

oder aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Wasser

$$C_6H_6 + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + H_2$$

entstanden zu denken hat. Dagegen scheint es zweifellos, dass die genauer bekannten Schwefelverbindungen, die Thiophene, nach der von VICTOR MEYER (a. a. O.) entdeckten Synthese des Thiophens aus Acetylen und Schwefel

$$3C_2H_2 + S_2 = C_4H_4S + H_2S + C_2$$

gebildet worden sind.

Die primären Basen können sich durch Condensation von Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak gebildet haben:

$$C_6H_6 + NH_3 = C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2.$$

Wahrscheinlicher ist aber, dass sie aus Phenolen und Alkoholen durch Einwirkung von Ammoniak unter Wasseraustritt entstanden sind:

$$C_6H_5 \cdot OH + NH_3 = C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O.$$

Bei hoher Temperatur oder durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Phenol könnten sich daraus secundäre Basen erzeugt haben,

$$2C_6H_5 \cdot NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_3$$
$$C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5OH = (C_6H_5)_2 \cdot NH + H_2O,$$

welche sich ihrerseits weiter zu Carbazolen (168) condensiren könnten:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> NH + H_2.$$

Auf ähnliche Weise bildet sich wahrscheinlich auch das Pyrrol im Steinkohlentheer, welches BELL (169) aus Diäthylamin nach folgender Gleichung erhalten hat:

$$C_2H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 = \begin{matrix} C_2H_2 \\ C_2H_2 \end{matrix} \!\!> NH + H_2.$$

Ob die tertiären Basen der Pyridinreihe auf ähnliche Weise entstehen, wie dies von WEIDEL und CIAMICIAN (170) für jene des Knochentheers nachgewiesen worden ist, welche sich aus Acroleïn und Ammoniak, resp. substituirten Ammoniaken bilden, muss dahin gestellt bleiben; die gleichfalls zu den tertiären Basen zählenden Vertreter der Chinolinreihe verdanken vielleicht einer Condensation von primären Basen mit Allylen ihre Entstehung:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & C & \\ HC & & CNH_2 \\ HC & & CH \\ & C & \\ & H & \end{array} + CH_3\cdot C \equiv CH = \begin{array}{ccccc} & H & & & \\ & C & & N & \\ CH & & C & & CH \\ CH & & C & & CH \\ & C & & C & \\ & H & & H & \end{array} + 2H_2.$$

Dass derartige Verbindungen aber auch durch Zerfall complicirterer Atomgruppen gebildet werden, steht ausser allem Zweifel.

Das Auftreten von Cyanverbindungen unter den Bestandtheilen des Steinkohlentheers erklärt sich aus der bekannten Bildungsweise des Cyans durch Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohlen.

Chemisch technische Prüfung des rohen Steinkohlentheers. Dieselbe bezweckt die Bestimmung des Ausbringens an werthvollen Produkten bei der Destillation. Am zuverlässigsten ist natürlich eine Probedestillation nach denselben Regeln, welche bei der Verarbeitung im Grossen beobachtet werden, doch ist zu bemerken, dass die Resultate der Analyse sich um so mehr von den Ergebnissen der Technik entfernen, je kleiner das zur Verarbeitung genommene Quantum ist, so zwar, dass Versuche mit nur wenigen Kilogrammen Rohmaterial schon ein ganz anderes Bild geben. Wegen seines Wassergehaltes ist der Steinkohlentheer in Folge heftigen Stossens schwer aus Glasretorten zu destilliren; WATSON SMITH (171) hat zur Vermeidung dieses Uebelstandes eine Reihe praktischer Winke angegeben. Ausführlich beschreibt LUNGE (172) die Untersuchung zweier Theere; er nahm folgende Fractionen ab und behandelte sie einzeln wie im Grossen:

Leichtöl bis 170°,
Mittelöl „ 230°,
Schweröl „ 270°,
Anthracenöl bis zum Schluss der Destillation.

Vielfach wird auch der Werth des Steinkohlentheers nach dessen specifischem Gewicht beurtheilt, weil man annimmt, dass derselbe lediglich von seinem grösseren oder geringeren Gehalt an Benzolen und leichten Oelen abhängt. H. KÖHLER (173) hat aber gezeigt, dass das specifische Gewicht des Steinkohlentheers in erster Linie von dessen Gehalt an freiem Kohlenstoff bestimmt wird und dass die Kenntniss desselben bis zu einem gewissen Grad die Beurtheilung seines Verarbeitungswerths gestattet. Im Allgemeinen sind Theere von geringem Kohlengehalte reicher an Benzol als solche mit hohem Gehalte an freier Kohle, doch ist dieser Satz nur bis zu einem gewissen Grade richtig. Nur wenn die Kohlezahl um ein Beträchtliches über die normale steigt, ist unter allen Umständen auf eine schlechte Ausbeute an werthvollen Produkten, sowohl hoch- als niedrigsiedenden, zu rechnen, desto grösser wird aber der Destillationsrückstand, d. h. die Ausbeute an Pech, dem geringwerthigsten Nebenprodukt der Theerdestillation. Man kann daher wohl mit einem gewissen Recht behaupten, dass das Pechrendement eines Theers gewissermaassen dessen Verarbeitungswerth bestimmt. Aus der Kohlezahl des zu verarbeitenden Steinkohlentheeres, die man nach H. KÖHLER durch Extraction mit gleichen Theilen Toluol und Eisessig, nach KRÄMER (174) mit der 40fachen Menge Xylol erfährt, kann man die Ausbeute an Pech berechnen, wenn man den Gehalt des letzteren von be-

stimmtem Härtegrad an freier Kohle kennt. Ist K die Kohlezahl des Pechs und k diejenige des betreffenden Theeres, so hat man die Gleichung:

$$K : 100 = k : x$$

$$x = \frac{100 \cdot k}{K}.$$

Der Gehalt eines guten, normalen Gastheers an freiem Kohlenstoff beträgt durchschnittlich 15—18%, während ein gutes, mittelweiches Pech davon etwa 28 bis 30% enthält. In dem letzteren bestimmt man den Gehalt an freiem Kohlenstoff auf dieselbe Weise, wie im Steinkohlentheer; es hat speciell BEHRENS (175) dessen Abscheidung eingehender beschrieben.

Verwendung des rohen Steinkohlentheers. Ohne vorhergehende Destillation findet der Steinkohlentheer entgegen den Angaben anderer Autoren heutzutage nur noch eine beschränkte Anwendung. Der Grund hiervon liegt einestheils darin, dass der Rohtheer zu viel werthvolle Bestandtheile enthält, die man vortheilhafter zuerst gewinnt, anderntheils aber in dem Umstand, dass sich derselbe zu vielen Zwecken lange nicht so gut eignet, wie der aus Steinkohlentheerpech durch Verdünnung mit billigen Schwerölen regenerirte Theer.

Früher, als der Theer noch ein lästiges Nebenprodukt war, oder zu Zeiten starken Sinkens der Rohtheerpreise haben wohl manche Gasfabriken versucht, den Theer zu vergasen. Es sind hier die Verfahren von KÖCHLIN, DUCHATEL und PERPIGNA (176), BERNARD (177), DROINET (178), ISOARD (179), NEWTON, KIRKLAND und HUSSON (180), und STILL und LANE (181) zu erwähnen. BUNTE (182) führt aber aus, dass alle diese Versuche ohne Erfolg gewesen seien, da der Theer zu geringe Mengen von Leuchtgasen liefernden Bestandtheilen enthält. Vortheilhafter ist wohl die Verbrennung des Theeres zu Heizzwecken, welche meist unter den Gasretorten selbst geschieht. Man lässt ihn entweder direkt in die Feuerung einfliessen (183) oder zerstäubt ihn mit Hilfe der Luft oder Dampf im Feuerraum (184). Eine grosse Anzahl von Apparaten zu diesem Zweck beschreibt LUNGE in seinem mehrfach citirten Werke pag. 149. Nach L. T. WRIGHT (185) ist das Verdampfungsverhältniss zwischen Coaks und Theer bei Retortenfeuerung mit Dampfinjection = 1 : 1·7, bei blossem Eintropfen dagegen = 1 : 1·24; nach KÖRTING entsprechen 11 Kgrm. Theer in ihrem Wirkungswerth nur 12 Kgrm. Coaks. Die Fabrikation von Briquettes aus Kohlenklein, Sägespähnen und derartigen Abfällen geschieht heute nur noch unter Anwendung von Steinkohlentheerpech. Die Verbrennung des Rohtheers zum Zwecke der Russfabrikation (186) nimmt mehr und mehr ab, einestheils weil dessen Wassergehalt bei der Verbrennung störend wirkt, anderntheils weil sein Gehalt an leichtflüchtigen Bestandtheilen häufig zu Explosionen Veranlassung giebt. Statt seiner findet zu diesem Zweck der regenerirte Theer immer ausgebreitetere Verwendung.

Das gleiche gilt für die Anwendung des Theers zum Conserviren von Baumaterialien, wie Steine, Eisen, Holz etc.; namentlich zum Anstrich von Eisentheilen empfiehlt sich keineswegs die Verwendung von Rohtheer, weil derselbe in Folge seines Wassergehaltes einen ungleichmässigen und schlecht haftenden Ueberzug liefert, der sogar das Metall noch corrodirt.

Zur Fabrikation der Dachpappe und des Holzcements hat man früher allgemein rohen Steinkohlentheer verwendet (allein im Jahre 1868 noch in Berlin ⅚ der 9000 Tons betragenden Production der Berliner Gasanstalten) und denselben durch Abdampfen in offenen Pfannen von seinem Gehalt an Wasser und

leicht flüchtigen Oelen befreit; es versteht sich von selbst, dass man ein solches Verfahren heute nur noch in Fabriken anwendet, die ohne Sachkenntniss betrieben werden. Zur Herstellung des basischen Futters der Converter beim Thomas-Gilchrist-Process werden gleichfalls grosse Mengen von regenerirtem Steinkohlentheer verbraucht.

Die Anwendung des Theers zu Desinfectionszwecken (Mac Dougalls Desinfecting Powder, Süverns Desinfectionsmasse) wird mehr und mehr durch die wirksameren Theeröle beschränkt. Als Schmiermaterial endlich ist der rohe Steinkohlentheer gänzlich werthlos und wird höchstens noch in Bergwerken zum Schmieren der Achsen an den sogen. Hunden benützt.

Die Destillation des Steinkohlentheers. Accum schied bereits 1815 aus dem Steinkohlentheer durch Destillation ein flüchtiges Oel ab, welches er als Ersatz des Terpentinöls empfahl. Die erste grössere Theerdestillation errichteten im Jahre 1822 Longstaffe und Dalston (187) bei Leith; das Destillat fand Anwendung zum Auflösen des Kautschuks, während der Rückstand auf Lampenruss verarbeitet wurde. Nach Roscoe (188) wurde bereits im Jahre 1834 in der Nähe von Manchester Steinkohlentheer im Grossen verarbeitet. Etwa um dieselbe Zeit begann in Deutschland Julius Brömer in Frankfurt am Main die Verwerthung des Theers und brachte die leichten Essenzen als Fleckenwasser und die Phenole als Kreosot in den Handel, während alle Rückstände verrusst wurden. Der Steinkohlentheer blieb aber trotz dieser vielversprechenden Anfänge eine Calamität für die Gasfabriken, bis vor etwa 30 Jahren mit der Entdeckung der Anilinfarbstoffe ein gänzlicher Umschwung eintrat. Die erste Theerdestillation im grossen Maassstab errichtete 1860 Julius Rütgers in Erkner bei Berlin, und dieser schlossen sich in kurzer Folge eine Reihe anderer Etablissements, namentlich in Deutschland und England an, so dass die Verarbeitung des Steinkohlentheers heute einen der mächtigsten Zweige der chemischen Industrie bildet.

Welchen Umfang dieser Industriezweig im Laufe der Zeit angenommen hat, ist aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Nach Weyl, Caro und Perkin (189) wurden in den 70er Jahren jährlich destillirt:

in England	175000000	Kgrm.	Steinkohlentheer.
in Frankreich	50000000	„	„
in Deutschland	37500000	„	„
in Belgien	15000000	„	„
in Holland	7500000	„	„

Aber schon in den Jahren 1885/86 waren diese Zahlen gewachsen wie folgt (190)

in England	643000000	Kgrm.
in Amerika	60000000	„
in Belgien	30500000	„
in Holland	22000000	„

Nach Wright (191) soll England allein im Jahre 1885 sogar 918000000 Kgrm. Steinkohlentheer destillirt haben. Auch in Deutschland hat die Verarbeitung des Theers durch Destillation um ein Beträchtliches zugenommen, namentlich seit die zahlreichen Dachpappen und Holzcementfabriken gleichfalls nur präparirten Theer verarbeiten und die bedeutenden Coakswerke des Ruhrgebiets und in Oberschlesien die Gewinnung und Verarbeitung des Steinkohlentheers

in grossartigem Maassstabe eingerichtet haben. Einzelne Fabriken, wie diejenige der Pariser Gasanstalten, destilliren täglich bis zu 200000 Kgrm. Theer. Welche Werthe bei der Verarbeitung des Steinkohlentheers umgesetzt werden, ergiebt folgende Berechnung von PERKIN (192), wonach erzielt werden

aus 9 Mill. Tons Kohle, im Werthe von		5400000 £
Farbstoffe im Werthe von	3350000 £	„
Ammonsulfat (195000 Tons)	1940000 „	„
Pech (325000 Tons)	365000 „	„
Kreosot (25000000 Galls.)	208000 „	„
Rohe Carbolsäure (1000000 Galls.)	100000 „	„
Coaks	2400000 „	8363000 „
	Ueberschuss:	2963000 £

In Folge des ungeahnten Aufschwungs der Anilinfarbenindustrie ist natürlich auch der Steinkohlentheer im Werthe bedeutend gestiegen und unterliegt grossen Schwankungen je nach dem Stand dieser Industrie oder Speculationen, die in England, welches den Markt für Theerprodukte beherrscht, ausgeführt werden. Für die letzten 10 Jahre schwankte der Preis in Deutschland bei Jahresabschlüssen wie folgt. Es wurden bezahlt:

1881	Mark 3.—;	1887	Mark 2.30;
1882	„ 3.25;	1888	„ 2.—;
1883	„ 3.75;	1889	„ 2.50;
1884	„ 5.—;	1890	„ 3.25;
1885	„ 4.85;	1891	„ 4.50;
1886	„ 3.50;	1892	„ 3.—.

Der Bezug des Theers geschieht am häufigsten in besonders gebauten eisernen Cysternenwagen von 10000 Kgrm. Tragfähigkeit, seltener in hölzernen Fässern, und hier und da, wo es die Verhältnisse gestatten, wie in England und den Niederlanden, in eisernen Canalbooten. Zur Aufnahme in den Fabriken dienen geräumige, ausgemauerte und überdeckte Gruben oder schmiedeeiserne Hochreservoirs, aus denen der Theer gleich in die Destillationsblase abgelassen werden kann.

Bei Anwendung unterirdischer Bassins bedient man sich zum Füllen der Blasen entweder geeigneter Pumpen mit Maschinenbetrieb oder comprimirter Luft unter Anwendung von Montejus. Letzteres ist vortheilhafter, weil weniger Störungen durch Verstopfung dabei vorkommen.

Die Blasen selbst bestehen gegenwärtig ausnahmslos aus schmiedeisernen Kesseln von verschiedener Form und Grösse: liegende Blasen sind meistens cylinderförmig, seltener koffer- oder kastenartig und fassen in der Regel 5 bis 25 Tonnen Theer. In neuerer Zeit baut man mehr stehende Blasen von derselben Capacität, mit nach aussen gewölbtem Deckel und nach innen gewölbtem Boden; sie werden bis zu $\frac{4}{5}$ ihres Inhalts mit Theer gefüllt, tragen an ihrem Deckel ein Mannloch zum Einsteigen und Beschicken, sowie an dessen höchster Stelle einen gusseisernen Helm, der mit den Kühlern in Verbindung steht; an der tiefsten Stelle des Bodens ist ein weiter Hahn angebracht, der zum Entleeren des Rückstandes (Pech) dient.

Die Condensationseinrichtungen bestehen in der Regel aus schmiedeeisernen (selten bleiernen) Kühlschlangen, oder neuerdings aus Rohrsystemen (193), welche übereinander zu liegen kommen und meistens in schmiedeeiserne

Kasten montirt werden. Am Ausgang der Kühlschlange befindet sich eine Vase mit Glasglocke, um den Gang der Destillation beobachten zu können; ein daran angebrachter Dreiwegehahn gestattet das Destillat abwechselnd in zwei Recipienten eintreten zu lassen, wodurch eine Trennung in einzelne Fractionen ermöglicht wird.

Zur Aufnahme des Pechs dienen am häufigsten ausgemauerte, überdachte Gruben, in denen das Pech eine etwa 25 bis 30 Centim. dicke Lage bildet, die nach dem Erkalten mit der Spitzhacke herausgehauen wird. An manchen Orten lässt man dasselbe aus der Blase in mit Lehm ausgestrichene Formen fliessen, aus denen es nach dem Erkalten beim Umkippen herausfällt.

Die Arbeit der ersten Destillation des Steinkohlentheers findet in der Regel über freiem Feuer statt; an einzelnen Orten, z. B. in Schottland, treibt man die leichten Oele mit Dampf über und heizt erst nach deren Abnahme mit direktem Feuer. Alle grösseren Theerdestillationen arbeiten von einem gewissen Zeitpunkt ab unter vermindertem Luftdruck, wodurch nicht allein in Folge des herabgedrückten Siedepunktes der einzelnen Fractionen eine bedeutende Kohlenersparniss erzielt, sondern auch die Arbeit wesentlich verkürzt wird und die Blasen sehr geschont werden. Um dabei während der Destillation das Vacuum nicht unterbrechen zu müssen, ist die Luftpumpe mit jedem der beiden Recipienten verbunden, so dass beim Umstellen des Dreiwegehahns blos der gefüllte Recipient ausgeschaltet wird.

Der Betrieb der Theerblasen ist bis jetzt wohl überall ein unterbrochener, obgleich es an Vorschlägen zur Continuirlichmachung desselben nicht gefehlt hat. Zu erwähnen sind hier die Vorschläge von MALLET (194) und VOHL (195), welche aber in die Technik keinen Eingang gefunden haben; über die Brauchbarkeit der neuerlichen Patente von LENNARD (196) und PROPFE (197) ist bis jetzt nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen; doch verspricht der Apparat von PROPFE in Folge seiner Einfachheit, falls die Fractionirung einigermaassen vollkommen ist, grosse Vortheile zu bieten. Augenscheinlich vortheilhaft ist es, wie MAX BÖHM und Co. in Mähr. Ostrau (259) vorschlagen, die Beschickung der Blasen vorzuwärmen. Dies geschieht in einem Vorwärmer, welcher zugleich den Kühler für die Theerblasen bildet, und welcher mit einem Dom und einer Kühlschlange versehen ist, um die im Vorwärmer sich entwickelnden Dämpfe zu condensiren und wiederzugewinnen. Die Arbeit beginnt mit dem langsamen Anheizen der Blasen. Zu Anfang entweichen stark riechende Gase, bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Ammoniak, Schwefelammonium etc., und nach einiger Zeit (bei grossen Blasen in der Regel nach ca. 5 bis 6 Stunden) beginnt bei etwa 80° die Destillation eines mit ammoniakalischem Wasser untermischten, dünnflüssigen Liquidums von gelbbrauner Farbe, des sogen. Vorlaufs. Während dieser Periode ist die Gefahr des Uebersteigens am grössten und muss die Heizung so regulirt werden, dass das Condensat in regelmässigem, etwa bleistiftstarkem Strahle rinnt; werden aus der Mündung des Kühlers Dämpfe ausgestossen, so ist Gefahr im Verzuge und es müssen die Feuerthüren geöffnet und das Feuer gedeckt oder herausgezogen werden. Während dieser Periode hört man im Innern der Blase ein polterndes Geräusch, verursacht durch das Zurücktropfen von condensirtem Wasser in den heissen Theer. Sobald das Destillat beinahe wasserfrei fliesst, ändert sich mit einem Male die Situation: das Poltern im Innern der Blase hört auf, die Farbe des Destillats schlägt um in Gelb und sein Geruch wird ein wesentlich anderer, weit weniger stechend in Folge der Abwesenheit von Ammoniak

und ähnlich riechenden Basen; die Temperatur im Helm der Blase ist auf ca. 170° gestiegen und das spec. Gewicht des Condensats beträgt nunmehr 0·960. Es beginnt jetzt die Leichtöl-Periode, während welcher man schon kräftiger heizen kann und den Wasserzufluss zum Kühler, der während der ersten Periode so stark sein muss, dass das Destillat absolut kalt läuft, bedeutend mässigen muss, um Ausscheidungen von Naphtalin in der Kühlschlange zu verhindern. Sobald das specifische Gewicht des Destillats alsdann über 1·0 gestiegen ist (Temperatur im Helm der Blase ca. 230°), wechselt man die Vorlage und fängt das nunmehr Uebergehende als Carbolöl bis zum spec. Gewicht von 1·025 für sich auf. Die Temperatur beträgt in diesem Augenblick etwa 250° und man kann schon zu Anfang dieser Periode die Luftpumpe in Thätigkeit setzen, thut dies aber in der Regel erst beim Eintritt der Kreosotöl-Periode, welche sich dadurch kenntlich macht, dass das Destillat in Folge der massenhaften Ausscheidung von Naphtalin beim Erkalten beinahe vollständig fest wird. Natürlich muss in diesem Augenblick das Wasser im Kühler schon soweit vorgewärmt sein, dass die Erstarrung des Naphtalins in diesem selbst nicht erfolgen kann; stellt man schon während der Carbolölperiode den Wasserzufluss möglichst ab, so erreicht der Kühler diese Temperatur von selbst; indessen ist es für alle Fälle gut, denselben mit einem weiten Dampfrohr zu versehen, um in unvorhergesehenen Fällen der Noth das Wasser sofort anheizen zu können. Während der Kreosotölperiode muss kräftig geheizt werden, man zieht häufig Proben und beobachtet, wann die Auscheidung des Naphtalins aufhört. Zeigen sich beim starken Abkühlen des naphtalinfreien Destillats, welches nunmehr eine grüne Farbe angenommen hat, vereinzelte krystallinische Ausscheidungen (Anthracen), so wird abermals die Vorlage gewechselt und der Rest als Anthracenöl aufgefangen. Die Temperatur im Helm der Blase beträgt nunmehr (bei gewöhnlichem Druck) 280° und das specifische Gewicht des sich mehr und mehr gelbroth färbenden Oels ist auf 1·065 (bei 30°) gestiegen. Die Destillation wird noch so lange fortgesetzt, bis von der Blasenfüllung etwa 40 bis 50§ in Form von Destillaten gewonnen worden sind. Die Temperatur im Helm der Blase steigt dabei auf über 300° und das specifische Gewicht des Oels erreicht am Ende der Destillation nahezu die Höhe von 1·10.

Nach beendigter Destillation wird die Luftpumpe ausser Thätigkeit gesetzt und das Vacuum im Innern der Blase unterbrochen; das restirende Pech bleibt noch weitere 10 Stunden zur Abkühlung in der Blase stehen, ehe man es in die zu seiner Aufnahme bestimmten Gefässe, entweder vermittelst des am Boden der Blase angebrachten Hahns, oder durch ein weites Steigrohr mit Hülfe von Druckluft, ablässt (198). Um das Absetzen von Kohle am Boden der Blase und dadurch die Bildung von sogen. Kesselbrand zu verhüten, wenden manche Theerdestillationen in den letzten Stadien mechanische Rührer an, bei denen Ketten fortwährend über den Boden der Blase hinstreichen; andere ziehen für diesen Zweck das Einblasen von trockenem Dampf vor, der durch ein Rohrsystem mit vielen kleinen Oeffnungen über dem Boden der Blase einströmt. Wo dies nicht geschieht, reinigt man die Blasen alle Vierteljahre von dem angesetzten Kesselbrand.

Als Brennstoff verwendet man wohl in den meisten Fällen Steinkohlen; wo Braunkohle billig zu haben ist, kann dieselbe vortheilhaft für die Vorlauf- und Leichtölperiode verwendet werden, doch kann man für die höher siedenden Fractionen der Steinkohle (oder guter böhmischer Braunkohle) nicht wohl ent-

behren. Ausgezeichnet bewährt sich in einer mir bekannten Theerdestillation die Anwendung von Steinkohlencoaks. In vereinzelten Fällen findet die Heizung der Blasen auch durch Gasgeneratoren, oder durch abgehende Wärme (z. B. von Coaksöfen) statt. Der Verbrauch an Brennmaterial hängt sehr von der Beschaffenheit der Blasen und der Art der Destillation ab. Verfasser war in der Lage, folgende Erfahrungen zu machen:

Stehende Blasen von $\frac{1}{2}$ Tons Füllung beanspruchten bis zur Beendigung der Vorlaufperiode 4 bis 5% der Füllung und bis zum Schluss der Destillation bei gewöhnlichem Druck 15 bis 20% an Steinkohle. Liegende Blasen von 5 Tons Füllung dagegen konnten bei gewöhnlichem Druck mit 8 bis 10% Steinkohle abgetrieben werden. Für stehende Blasen von 15 bis 25 Tons Füllung wurden bis zur Beendigung der Leichtölperiode 8·5% sächsische Braunkohlen (Heizeffekt = $\frac{1}{2}$ von dem guter Steinkohle) und von da bis zu Ende der Destillation bei gewöhnlichem Druck 4·5% böhmischer Braunkohle (Heizeffekt = $\frac{4}{5}$ von dem guter Steinkohle) verbraucht; bei Anwendung des Vacuums verringerte sich der Verbrauch auf 7·2% sächsiche und 3·75% böhmische Braunkohle von genanntem Heizeffekt. Dabei beanspruchten die Blasen an Zeit zum Abtreiben:

Destill. Periode	Blase von 15 *t*		Blase von 25 *t*	
	Gew.-Druck	Vacuum	Gew.-Druck	Vacuum
Vorlauf . .	28 St.	28 St.	30 St.	30 St.
Leichtöl . .	2 „	2 „	2 „	2 „
Carbolöl . .	2½ „	1½ „	3 „	2 „
Kreosotöl . .	4 „	2 „	7 „	2½ „
Anthracenöl .	2½ „	1 „	4 „	1½ „
Zusammen	39 St.	34½ St.	46 St.	38 St.

Nach dem Ablassen des Pechs konnten die Blasen sofort wieder beschickt werden. In Lunge's »Industrie des Steinkohlentheers« (199) finden sich folgende Angaben:

Füllung der Blase	Vorlauf / Leichtöl } Periode	Zusammen
6000 Kgr.	7 St.	10 St.
6500 „	14 „	31—32 „
10000 „	—	14 „
18000 „	—	52 „
22000 „	16 St.	28—30 „
20—25000 „	—	36 „
40—50000 „	—	36—42 „

Die theilweise enormen Unterschiede in diesen Zahlen lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass die Blasen theils im Vacuum, theils bei gewöhnlichem Druck abgetrieben werden.

Durch diese erste Destillation des Steinkohlentheers wird derselbe in eine Reihe einzelner Fractionen zerlegt, die später einer getrennten, weiteren Behandlung unterliegen. Folgendes sind neuere Resultate über die Mengen dieser einzelnen Fractionen aus Theeren verschiedener Herkunft.

	Deutsche Theere (200)	Süddeutsche Theere (201)	Norddeutsche Theere (201)	Pariser Theer (202)	Englische Theere (203)	Londoner Theer (204)	Londoner Theer (204)	Lancashire Theer (205)
Ammoniakwasser	—	2·5 %	5·6 %	—	4 %	4·6 %	2·0 %	2·2 %
Vorlauf . . .	5—8 %	3·0 %	2·6 %	1·8—2·0 %	1·5 %	1·5 %	1·66 %	2·2 %
Leichtöl . . .		8·0 %	2·8 %		1·5 %	1·16 %	1·62 %	10·6 %
Carbolöl . . .	25—30 %		4·5 %	24—26 %	22 %	14·16 %	15·70 %	
Kreosotöl . . .		15·5 %	15·5 %					7·6 %
Anthracenöl . .	8—10 %	10·0 %	9 5 %	9·5—10 %	4 %	15·8 %	20·73 %	16·9 %
Pech	50—55 %	60 %	56 %	65—66 %	67 %	60·0 %	56·29 %	60·5 %
Verlust . . .	—	1 %	2·5 %	—	—	2·78 %	2·00 %	—

Man ersieht aufs Neue aus dieser Zusammenstellung die grossen Unterschiede in den Mischungsverhältnissen des Steinkohlentheers, welche die erwähnten Unterschiede in der zur Abtreibung der Oele erforderlichen Zeit begreiflich machen. In Kürze soll nun auch die weitere Verarbeitung dieser Fractionen auf Endprodukte besprochen werden.

Verarbeitung der Rohöle. Die leichten Oele, zu denen wir ausser dem Vorlauf und Leichtöl auch noch das Carbolöl rechnen, werden häufig getrennt, jedes für sich verarbeitet; grössere Fabriken werfen dieselben aber in der Regel zusammen, weil jedes die gleiche Behandlung erfordert. Leichtöl und Carbolöl scheiden beim Erkalten und längeren Stehen grössere Mengen Naphtalin aus, von welchem der flüssigbleibende Theil getrennt wird. Diese Oele werden einer nochmaligen Destillation über freiem Feuer unterworfen; man treibt ab, was unter 230° übergeht und vereinigt das Destillat mit dem Vorlauf, während man den Rest zum Kreosotöl wandern lässt.

1. Die chemische Reinigung der Oele bezweckt die Entfernung der Phenole und gewisser basischer, schwefelhaltiger und harzartiger Körper aus dem Kohlenwasserstoffgemisch. Man extrahirt zunächst die Phenole in passenden Apparaten, sogen. Luftmischern durch caustische Alkalien (in der Regel Natronlauge von ca. 15 bis 20° Bé., deren erforderliche Menge vorher durch einen Versuch festgestellt wird); nach dem Absitzen in der Ruhe trennt man die alkalische Phenollösung durch Abziehen von dem darüber stehenden Oel und mischt das letztere in dem gleichen Apparat in der Regel 2 Mal mit kleinen Mengen ($2\frac{1}{2}$ bis 5 %) Schwefelsäure von 66° Bé. Die Säure belädt sich mit den die Kohlenwasserstoffe begleitenden Verunreinigungen und setzt sich in der Ruhe als schwere, theerartige Masse zu Boden. Man war längere Zeit über die Wirkung der Schwefelsäure bei diesem Process im Dunkeln und hat sich begnügt, anzunehmen, dass dieselbe in der Hauptsache undefinirbare Substanzen, sogen. »Brandharze«, dann auch Basen, Thiophene und Kohlenwasserstoffe der Fettreihe entferne. Erst Krämer und Spilker (106) haben in jüngster Zeit den Process der Schwefelsäurewäsche vollständig aufgeklärt. Danach ist die Wirkung der Schwefelsäure eine condensirende, indem dieselbe die, in dem Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen, Kohlenwasserstoffbildner Cumaron und Inden in ihre harzartigen Paraverbindungen überführt und andrerseits auch das Styrol mit Methylbenzolen zu molekularen Verbindungen vereinigt. Beide bleiben in dem Kohlenwasserstoffgemisch gelöst, während die Schwefelsäure sich mit kleinen Mengen harzartiger Körper und Sulfosäuren beladen, als schwere Schicht zu Boden setzt. Der Verlust bei der

Schwefelsäurereinigung beträgt in der Regel 10 bis 12%, bleibt aber auch häufig weit unter diesen Zahlen. Die Reinigung der Oele will H. HIRZEL (207) gleich mit deren Destillation vereinigen, indem er die Dämpfe derselben mit den Chemikalien in Form eines feinen Staubregens innig vermischt; ob das Verfahren Eingang gefunden hat, ist nicht bekannt geworden.

Der chemischen Reinigung folgt nunmehr die Rectification mit Dampf, welche in schmiedeeisernen Kesseln von verschiedener Form und Grösse theils durch indirektes Erwärmen mit Hülfe von Dampfschlangen oder Dampfmänteln, theils durch direktes Einblasen von Dampf (von 4 bis 5 Atm. Spannung) in die Flüssigkeit ausgeführt wird, letzteres allerdings nur für die höher siedenden Produkte, bei denen der Dampf die Rolle des Trägers der Kohlenwasserstoffe übernimmt. In der Regel passiren die (durch indirekten Dampf erzeugten) Dämpfe der leichten Kohlenwasserstoffe vor ihrer Condensation noch einen Dephlegmator, welcher eine weitere Trennung von schwerer siedenden Bestandtheilen bewirkt. Dieselben können eine sehr verschiedene Construction haben und werden von LUNGE (a. a. O.) eingehend erörtert.

Durch diese Dampfdestillation werden die leichten Theeröle in der Regel in folgende drei Fractionen gebracht, welche Handelsartikel bilden und nebenstehenden Anforderungen entsprechen:

	Ergiebt Destillat bei				Spec.-Gew. bei 15°
	100° Proc.	120° Proc.	130° Proc.	160° Proc.	
90 proc. Benzol . .	90	—	—	—	0·885
50 proc. Benzol . .	50	90	—	—	0·880
Solvent Naphta . .	—	—	20	90	0·875

Die Gewinnung der reinen Kohlenwasserstoffe aus diesen Gemischen ist in der Regel schon Sache der Anilinfarbenfabriken und geschieht durch fractionirte Destillation in sogen. Colonnenapparaten, von denen wohl derjenige von DESIRÉ SAVALLE (208) sich der ausgedehntesten Anwendung erfreut. Die Wirkung dieser Apparate ist die, dass in der Hauptsache reine Produkte abgeschieden werden, während Zwischenprodukte nur in untergeordneter Menge auftreten, wie folgende Angabe von COUPIER (209) zeigt:

100 Liter zwischen 80 bis 150° siedendes Oelgemisch ergeben:

von 62 bis 80°	. . . 6	Liter	unreines Destillat,
„ 80 „ 82°	. . . 44	„	reines Benzol,
„ 82 „ 110°	. . . 6	„	unreines Destillat,
„ 110 „ 112°	. . . 17	„	reines Toluol,
„ 112 „ 137°	. . . 5	„	unreines Destillat,
„ 137 „ 140°	. . . 9	„	reine Xylole,
„ 140 „ 148°	. . . 5	„	unreines Destillat,
„ 148 „ 150°	. . . 8	„	reine Trimethylbenzole.
	100	Liter.	

Bei wiederholter fractionirter Destillation zerfallen dann auch die Zwischenprodukte in reine Kohlenwasserstoffe, so dass das Endresultat sich folgendermaassen stellt:

	Aus 50 proc. Benzol	Aus 90 proc. Benzol
Vorlauf bis 81° . .	5 bis 10 ‰	10 bis 17 ‰
Reines Benzol . . .	30 bis 40 ‰	65 bis 75 ‰
Benzol für Roth . .	5 ‰	10 ‰
Reines Toluol . . .	35 bis 40 ‰	2 bis 4 ‰
Xylole	5 bis 8 ‰	

Der Vorlauf besteht aus nicht nitrirbaren Kohlenwasserstoffen der Fettreihe und Schwefelkohlenstoff; Benzol für Roth ist ein Gemisch aus Toluol und Benzol. Die Solvent-Naphta enthält hauptsächlich ein Gemisch der isomeren Xylole und Trimethylbenzole neben wenig Toluol. Die Trennung der isomeren Kohlenwasserstoffe gelingt nicht mehr durch fractionirte Destillation und muss bezüglich der Ausführung derselben auf die speciellen Artikel in diesem Handwörterbuch verwiesen werden.

Aus dem alkalischen Extract der rohen Leichtöle werden das Phenol und die Kresole gewonnen. Zur Ausscheidung der Phenole aus Theerölen hat auch W. W. Stadeley (210) ein Verfahren angegeben, bei dem die Anwendung der theuren caustischen Lauge vermieden wird. Dasselbe beruht auf der Thatsache, dass beim Rühren einer Mischung von Aetzkalk, Glaubersalzlösung und Rohphenolen eine Umlagerung eintritt in Calciumsulfat und Natriumphenolat:

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2C_6H_5 \cdot OH = 2C_6H_5 \cdot ONa + CaSO_4 + 2H_2O;$$

es konnten bis zu 96 ‰ des Natriumsulfats umgesetzt werden, und es gewinnt dadurch dieser Process grosse Bedeutung für die Sodafabrikation.

Will man die Phenole in reinem, farblosen Zustand gewinnen, so ist es vor Allem erforderlich, die alkalische Lösung derselben von gelösten Kohlenwasserstoffen, Basen und gewissen schwefelhaltigen Verunreinigungen durch Erhitzen über freiem Feuer oder Einblasen von gespanntem Dampf zu befreien; dann folgt die Fällung der Phenole mit freien Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure) oder sauren Salzen (Natriumbisulfat, Natriumbicarbonat) und schliesslich die Rectification des gewaschenen Rohprodukts in eisernen Kesseln mit emaillirtem oder silbernem Helm und Condensationseinrichtungen von demselben Material. Man kann sich zur Trennung einer Colonne bedienen, erreicht aber denselben Zweck auch ohne dieselbe beim Abfangen des Destillats in vielen kleinen Portionen, welche man zur Erstarrung bringt. Durch Centrifugiren werden die ausgeschiedenen Krystalle (Phenol) von den Mutterlaugen (Kresole) getrennt. Bei wiederholter Destillation ergeben die Mutterlaugen noch krystallisirtes Phenol, während sich die Kresole darin immer mehr concentriren. Durch Umkrystallisiren mit Hülfe des Hydrats erhält man aus dem so gewonnenen krystallisirten Phenol ein chemisch reines Produkt, während sich die Kresole durch weiteres Fractioniren nicht trennen lassen.

Eine vollkommene Trennung des Phenols von den Kresolen und dieser letzteren unter sich erreicht P. Riehm (211) durch eine fractionirte Krystallisation und Fällung der Baryumverbindung dieses Gemisches. Vergleicht man die Siedepunkte der genannten Phenole mit der Löslichkeit ihrer Baryumverbindungen, so fällt der Vortheil des Riehm'schen Verfahrens sofort in die Augen:

	Siedepunkt	Löslichkeit	
		Baryumphenolat	Wasser von 100°
Phenol . . .	182°	100	40
o-Kresol . .	185—186°	100	150
p-Kresol . .	198°	100	325
m-Kresol . .	195—200°	sehr leicht löslich	

Thatsächlich aber bildet die fractionirte Destillation das zur Zeit ganz allgemein übliche Trennungsverfahren und es werden dabei erzielt (212):

Herkunft der rohen Carbolsäure	I. Destillat, Siedep. 186—203°	Hiervon krystallisirtes Phenol	Kresylsäure
Leichtöl, südd. Theere . . .	34·7 %	13·1 %	21·6 %
Schweröl, südd. „ . . .	44·8 %	—	44·8 %
Leichtöl, sächs. „ . . .	33·1 %	13·9 %	19·2 %
„ diverser „ . . .	43·7 %	29·8 %	13·9 %
„ südd. u. sächs. Theere	41 %	28 %	13 %

Ein neues Verfahren zur Reinigung des Phenols von seinen, die Rothfärbung verursachenden Begleitern hat P. W. Hofmann (260) angegeben. Dasselbe besteht darin, dass man das Phenol mit einer Lösung von Zinnchlorür kocht, wobei die Verunreinigungen als harzartige Zinnverbindungen ausgeschieden worden. W. Hanko (261) hat gleichfalls gezeigt, dass die Rothfärbung vermieden werden kann, wenn man die farblose Carbolsäure mit Zinnchlorür kocht oder überschüttet.

Die Verarbeitung der schweren Oele ist eine viel einfachere Sache als die der leichten. Das Kreosotöl, welches den grössten Theil des Naphtalins enthält, lässt man in grossen, eisernen Reservoirs erkalten und trennt darauf das flüssigbleibende Oel vom ausgeschiedenen Rohnaphtalin durch einfaches Ablaufenlassen und zuletzt durch Schleudern oder Pressen. Das abgeschiedene Oel bildet in dieser Form das Kreosotöl des Handels.

Die Raffinage des Naphtalins findet entweder durch Destillation oder durch Sublimation statt. In jedem Falle geht der Verflüchtigung jedoch eine chemische Reinigung des geschmolzenen Rohnaphtalins mit Säuren und Lauge voraus, ähnlich wie dies bei der Raffinage der leichten Kohlenwasserstoffe beschrieben worden ist. Die Destillation des Naphtalins erfolgt aus schmiedeeisernen Kesseln von etwa 2000 Kgrm. Füllung unter Zusatz von einigen Procenten festen Natronhydrats und wird solange fortgesetzt, bis eine erstarrte und zerriebene Probe des Destillats sich beim Uebergiessen mit reiner 66 % Schwefelsäure gelb färbt. Es resultiren etwa 70 % des Rohnaphtalins an reinem Produkt, welches ausschliesslich zur Gewinnung der Naphtole, Naphtylamine und Azofarbstoffe Verwendung findet. Die Sublimation (213) des Naphtalins erfolgt in der Regel aus grossen, flachen Pfannen mit direkter Feuerung, oder Heizung durch Dampfschlangen in grosse Kammern von Stein oder Holz, indem man die Temperatur des Naphtalindampfes zwischen 80 bis 90° zu halten sucht. Das Naphtalin verdichtet sich in den Kammern in Form von grossen, weissen Blättern von perlmutterartigem Glanz; sobald die Farbe des Sublimats eine gelbliche wird, unterbricht man den Prozess und füllt die Pfanne mit neuem Material. Die Ausbeute beträgt auch in diesem Falle etwa 70 % des Rohprodukts; das sublimirte Naphtalin findet hauptsächlich als Antiparasiticum (Mottenpulver) in der Rauhwaaren-, Wollen- und Federnindustrie, sowie im Haushalt, neuerdings

auch in der Medizin Anwendung. Erwähnt muss hier noch werden, dass G. LINK (214) zur Reinigung des Rohnaphtalins Behandlung desselben mit einer Schmier- oder Kernseifenlösung bei 85° vorgeschlagen hat. Das Verfahren beruht auf der Bildung einer Emulsion der in öligen Tröpfchen ausgeschiedenen Verunreinigungen mit der Seifenlösung, welche sich bei nachherigem Centrifugiren vom auskrystallisirtem Naphtalin leicht trennen lässt. Zu demselben Zweck empfiehlt JUL. DEHNST (215) Behandlung des Rohnaphtalins mit ½ bis 1§ Schwefel in der Siedhitze 170—175°), wobei die Begleiter des Rohnaphtalins in hochsiedende Substanzen übergeführt werden, von welchen sich das Naphtalin durch Destillation leicht trennen lässt.

Verwerthung der Abfallsäure. Die bei der Raffinerie der Leichtöle und des Naphtalins in grossen Mengen auftretende Abfallsäure kann durch Verdünnen mit Wasser vom grössten Theil ihrer theerartigen Verunreinigungen befreit werden und findet in diesem Zustand Verwendung zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak, oder als Fällungsmittel für rohe Carbolsäure, die nicht auf reine Waare verarbeitet werden soll. Durch Waschen mit Theerölen kann die so behandelte Säure nach der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft (216) zu Hamburg noch weiter gereinigt werden, so dass sie sich auch zur Fabrikation anderer schwefelsaurer Salze eignet. E. SCHWARZ und A. BAUSCHLICHER (217) erhitzen die Abfallsäure auf 150°, wobei dieselbe von der grössten Menge Theer befreit wird; dann setzen sie 2 bis 3§ vom Gewicht der vorhandenen wasserfreien Schwefelsäure an Natronsalpeter zu und erhitzen langsam auf 40 bis 80°; die noch restirenden Verunreinigungen werden bei dieser Behandlung als Kohlekruste abgeschieden und durch Erhitzen bis zum Siedepunkt schliesslich die gebildete Salpetersäure ausgetrieben. W. P. JENNY (218) verwerthet die Abfallsäure in der Weise, dass er aus dem durch Wasser ausgeschiedenen harzartigen Körper nach geeigneter Behandlung Asphaltlack oder Isolirmaterialien fabricirt. Ein ähnliches Verfahren, aber, wie es scheint, weit vollkommener, welches von RAVE (219) herstammt, ist auf den Werken der Société Oléo Graisse, in Betrieb und liefert schwefelsaure Salze, Asphalt, Firniss, Ebonit-Substitute und Isolirungsmaterial für elektrische Leitungen. Beim Eindampfen, namentlich unter Zusatz organischer Körper, wie Sägemehl [LUNGE (220)] kann die Abfallsäure auf schweflige Säure resp. deren Salze verarbeitet werden. H. KÖHLER (221) machte den Vorschlag, die schweflige Säure nach Entfernung der brenzlichen Produkte zum Fällen der Carbolsäure zu verwenden und das gebildete Sulfit wieder mit Kalk zu caustisiren. Der schwefligsaure Kalk könnte durch Zersetzung mit Abfallsäure wieder freie schweflige Säure liefern, während das regenerirte Aetznatron zum Extrahiren neuer Mengen von Carbolsäure verwendet werden kann. Ein Patent der Montan- und Industrie-Werke, vorm. J. DAV. STARK (222) bezweckt die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid aus der Abfallsäure der Petroleum-, Paraffin- und Theerindustrie.

Die Verarbeitung des Anthracenöls erfolgt in der Weise, dass man dasselbe in flachen, eisernen Gefässen abkühlen lässt. Dabei scheidet sich das Anthracen, verunreinigt mit Phenanthren und andern hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, ferner Carbazolen, Acridinen etc. in Form krystallinischer Aggregate aus, welche vermittelst Filterpressen oder offener Filter von dem flüssig bleibenden Theil getrennt werden. Der Filterrückstand wird in hydraulischen Pressen einem hohen Druck ausgesetzt, während das Oel einer Redestillation unterworfen wird

und dabei noch weitere Mengen Rohanthracen liefert, und schliesslich das nun abfallende Oel zum Schweröl wandert. Das so erhaltene Rohanthracen zeigt in der Regel einen Reingehalt von 25 bis 30%. Seine weitere Reinigung erfolgt durch Waschen mit Theerölen, in welchen seine Begleiter leichter löslich sind, und darauf folgendes warmes Pressen. C. CASPERS (223) empfiehlt dazu die Anwendung von Paraffinöl, PERKIN (224) zieht Petroleumbenzin von 70 bis 100° Siedep. vor. REMY und ERHART (225) benützen die lösenden Eigenschaften der Oelsäure für die Verunreinigungen des Anthracens, während sich das Reinigungsverfahren der Chemischen Fabriksaktiengesellschaft in Hamburg (226) auf die relative grosse Löslichkeit der Begleiter des Rohanthracens in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen gründet. Man erzielt mit Hülfe dieser Verfahren ein Anthracen, welches leicht 50 bis 60%, ja selbst einen noch höheren Reingehalt zeigt.

Die letzte Reinigung desselben wird in der Regel schon in den Alizarinfabriken vorgenommen, welche die harten Presskuchen nochmals zerkleinern, mit Solvent-Naphta extrahiren und das wieder abgepresste Produkt in eigenthümlich construirten Sublimationsapparaten sublimiren. Mit Hülfe eines feinen Sprühregens von Wasser wird es in den Condensationskammern in Form eines krystallinischen Pulvers von ausserordentlich feiner Vertheilung niedergeschlagen, welches für die weitere Verarbeitung direkt geeignet ist.

Der Vollständigkeit halber muss hier noch erwähnt werden, dass man aus den schweren Oelen, namentlich dem Kreosotöl, auch die sogen. Theerbasen an einzelnen Orten gewinnt, besonders seit man deren nahen Zusammenhang mit den Alkaloiden erkannt hat, und dieselben als Denaturirungsmittel für Branntwein eine nicht unbedeutende Rolle spielen; da diese Basen aber im Knochentheer in viel grösserer Menge vorkommen, so hat die Gewinnung derselben aus dem Steinkohlentheer niemals grössere Dimensionen angenommen. Man isolirt dieselben durch Extraction mit verdünnten Säuren und Destillation der sauren Flüssigkeit mit Aetzkalk. Das Destillat wird zur Entfernung des Anilins mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure behandelt, und schliesslich das gelöste Wasser mit festem Aetznatron weggenommen. Ueber die Reindarstellung der Basen aus diesem Gemisch vergl. A. W. HOFMANN (227) THENIUS (228) u. A.

Das Ausbringen an Endprodukten bei der Destillation des Steinkohlentheers ergiebt sich aus folgender Tabelle über Theere verschiedener Herkunft:

	Berliner Theer (229)	Deutscher Theer (230)	Rheinischer Theer (231)	Londoner Theer (232)	Norddeutscher Theer (233)
Benzol und Toluol	0·80%	1·0%	1·0 %	1·1 %	1·2 —1·6 %
Andere, wasserhelle Oele	0·60%	0·5%	—	2·4 %	0·6 —0·8 %
Phenol kryst.	0·20%	} 5—6 %	—	—	0·35—0·50%
Kresole	0·30%		—	—	0·6 —1·2 %
Naphtalin, rein	3·70%	8—12%	2·0 %	—	3·0 —4·0 %
Anthracen, rein	0·20%	0·25—0·3%	0·33%	0·33%	0·4 —0·5 %
Schweröl	24·00%	20—25%	30·00%	35·00%	—
Pech	55·00%	50—55%	60·00%	58·6 %	—
Wasser und Verlust	15—20%	—	2—10%	—	—

Verwendung der Theerprodukte.

Die vielseitige Anwendung der durch Destillation aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Produkte soll nachstehend nur kurz angedeutet werden.

1. Ammoniakwasser dient zur Darstellung von Ammoniak und dessen Salzen (s. d.).

2. Benzolkohlenwasserstoffe (50- resp. 90proc. Benzol, Solvent-Naphta). Geringere Mengen finden Verwendung als Fleckwasser (BRÖNNER's Fleckwasser), zur Bereitung von Firnissen und Lacken; die Hauptmenge wird auf reine Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylole, Cumol) verarbeitet zur Darstellung von Anilinfarbstoffen, Azofarbstoffen, Malachitgrün, Indigo, Eosin, Antipyrin, Kairin, Saccharin, Nitrobenzol (Mirbanöl), letzteres für Parfümeriezwecke. Solvent-Naphta dient hauptsächlich zur Reinigung des Rohanthracens, sowie als Lösungsmittel in der Kautschukfabrikation.

3. Naphtalin wird in grossartigem Maassstab zur Fabrikation der Naphtalin- und Azofarbstoffe, sowie der Phtalsäure (zur Eosinfabrikation) verbraucht. Geringere Mengen finden Verwendung als Mottenpulver, zum Carburiren von Leuchtgas (Albocarbonlicht); für medizinische Zwecke empfehlen es WOLFF (262) als Darmantisepticum bei Typhus, MIROWICZ (263) gegen Spul- und Bandwürmer, CHAVERNAC (264) in Form von Inhalationen gegen Keuchhusten. In rohem Zustande dient es als Rohmaterial bei der Russbereitung, sowie, nach einer österreichischen Patentanmeldung von K. ALLINA (17. December 1891), zur Fabrikation von Wagenschmiere.

4. Anthracen bildet das Ausgangsmaterial zur Fabrikation des Alizarins und der Alizarinfarbstoffe.

5. Phenol und seine Homologen dienen zu medicinischen und chirurgischen Zwecken, ferner zur Desinfection und Conservirung thierischer und vegetabilischer Stoffe. In der chemischen Industrie werden bedeutende Mengen zur Fabrikation von Pikrinsäure, Salicylsäure, Kresotinsäuren, Rosolsäure, Azofarbstoffen etc. verbraucht.

6. Kreosotöl wird wegen seines Gehalts an Phenolen zur Conservirung von Holz (Imprägniren resp. Kreosotiren der Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen etc.), Leichen, Fellen etc. benützt, ferner zur Darstellung von gewissen Desinfectionsmitteln (Creolin, Lysol, Desinfectol etc.), welche von ENGLER (234) eingehend geschildert worden sind. Grössere Mengen finden Anwendung zur Fabrikation von Lampenruss, ferner zur Beleuchtung (Lucigen und Oleo-Vapor Light) und zum Regeneriren von Theer aus Pech (Präparirter Theer, Dachlack).

7. Anthracenöl, auch fettes Steinkohlentheeröl genannt, wird in beträchtlichen Mengen auf desinficirende, resp. conservirende Anstrichmittel verarbeitet (Carbolineum, Imprägnirmittel etc.); geringere Mengen werden bei der Fabrikation von Wagenschmiere, Buchdruckfarben und zur Lampenrusserzeugung consumirt.

8. Pech liefert beim Lösen in Terpentinöl oder leichten Theerölen einen brauchbaren Lack zum Ersatz des Asphaltlacks für Metall, Holz und Stein, mit schweren Theerölen sogen. präparirten Theer; es wird ferner verwandt als Schmiedepech, Schusterpech, zur Darstellung von Asphaltröhren, Isolirungsmaterialien zur Abhaltung von Feuchtigkeit, zur Fabrikation von künstlichem Asphaltfussboden, Dachpappen, Holzcement (Benzasphalt), Asphaltpapier, zur Fabrikation von Briquettes, Kienruss, zum Ausgiessen des Strassenpflasters, sowie

zur Destillation auf Coaks, wobei Anthracen, schwere Oele und ein zum Heizen von Platinkesseln sehr geeigneter Coaks gewonnen werden.

Technische Prüfung der Theerprodukte.

Die Untersuchung der Zwischenprodukte auf ihr Ausbringen an Endprodukten kann nur auf dem Wege eines Versuchs nach Maassgabe der Verarbeitung im Grossen erfolgen. Für Rohnaphta, Vorlauf, Leichtöl etc. hat G. E. Davis (235) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, auf die verwiesen werden muss. Bezüglich der Bestimmung des Verarbeitungswerths der rohen Carbolsäure vergleiche man die betreffenden Angaben in G. Lunge's Industrie des Steinkohlentheers, III. Aufl., pag. 340 u. f. und H. Köhler's Carbolsäure und Carbolsäurepräparate pag. 155 u. f.

Die technische Prüfung der Handelsbenzole (50 u. 90proc. Benzol, Solvent Naphta) besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichts, der fractionirten Destillation, der Feststellung des Reinigungsverlustes und der nicht nitrirbaren Kohlenwasserstoffe, sowie hie und da der Bestimmung des Gehalts an Schwefelkohlenstoff. Die Bestimmung des specifischen Gewichts erfolgt auf die gewöhnliche Weise. Bezüglich der Prüfung der Benzole durch fractionirte Destillation vergleiche man die betreffenden Abhandlungen von Regnault (236), W. W. Staveley (237), Allen (238), G. Lunge (239), Bannow (240), Mendelejew (241), Hans Kreis (242), G. Krämer (243) und Martin Ekenberg (265). Die Bestimmung des Reinigungsverlustes geschieht durch Schütteln einer abgewogenen Menge (1000 Grm.) des Produkts mit 66grädiger Schwefelsäure (150—200 Grm.), bis 10 Cbcm. dieser Probe mit 1—1·5 Cbcm. gesättigtem Bromwasser mindestens 2 Minuten lang gelb gefärbt bleiben, und Wägen des über geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten, mit Wasser gewaschenen Kohlenwasserstoffs. Die Nitrirungsprobe wird in der Weise ausgeführt, dass man 100 Grm. Benzol mit 250 Grm. Nitrosäure, d. h. einem Gemisch von gleichen Theilen 66gräd. Schwefelsäure und 48gräd. Salpetersäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur nitrirt, dann aus dem von der Abfallsäure getrennten und mit Natronlauge gewaschenen rohen Nitrobenzol durch eingeleiteten Wasserdampf die nicht nitrirten Kohlenwasserstoffe so lange abtreibt, bis das übergehende Oel in Wasser untersinkt, hierauf das erhaltene Oel nach der Trennung von Wasser in einem schmalen, calibrirten Cylinder von 50 Cbcm. Inhalt so lange unter zeitweiligem, vorsichtigem Umschütteln mit ca. 15—40 Cbcm. Nitrosäure versetzt, als noch das Volum des Oeles abnimmt. Dabei werden die noch in dem Destillat enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe gelöst, während die Fettkohlenwasserstoffe auf der Säure schwimmen, so dass ihr Volum leicht abgelesen werden kann. Die gefundene Menge entspricht etwa 60% der wirklich vorhanden gewesenen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, resp. Schwefelkohlenstoff. Man vergleiche hierüber auch die Abhandlung von Benj. Nickels (244), sowie die Mittheilung von Häussermann (266). Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs erfolgt in Form von xantogensaurem Kali durch Schütteln einer Probe des Benzols mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Kalihydrat. Specielle Methoden dafür haben angegeben A. W. Hofmann (245), Benj. Nickels (246), sowie Holland und Phillips (247). Zuweilen ist es von Interesse, den Gehalt des Schwerbenzols an isomeren Kohlenwasserstoffen kennen zu lernen. Für die Bestimmung der Paraffine und der drei Xylole hat Levinstein (248) eine Methode angegeben, zu welcher die Bemerkung von Reuter (249), sowie Nölting,

WITT und FOREL (250) zu vergleichen sind. Ein neues Verfahren zur Trennung der Xylole hat J. M. CRAFTS (267) angegeben. Zur Bestimmung der beiden Trimethylbenzole endlich hat O. JACOBSEN (251) ein specielles Verfahren ausgearbeitet.

Bei der technischen Prüfung des Naphtalins beschränkt man sich auf die Bestimmung des Schmelzpunkts und die Sulfirungsprobe. Letztere besteht in der Darstellung der Monosulfosäure (siehe den betreffenden Artikel in diesem Handwörterbuch) resp. des Natronsalzes derselben, welches zur Trockne gebracht, eine rein weisse Farbe besitzen muss und höchstens einen grauen Stich zeigen darf.

Bei der Untersuchung des Rohanthracens handelt es sich in der Regel um die Bestimmung seines Reingehalts, welche gegenwärtig überall durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig nach der Methode von ED. LUCK (252) ausgeführt wird. (Vergl. hierüber den Artikel Anthracen). Zuweilen geschieht auch noch die Bestimmung der bei der Alizarinfabrikation schädlich wirkenden Bestandtheile, wie des Paraffins und des Methylanthracens. Ersteres findet man nach ALLEN (253) durch Sulfiren von 10 Grm. Rohanthracen mit 200 Grm. 66 § Schwefelsäure auf dem Wasserbad, wobei das Paraffin sich in Tröpfchen abscheidet und durch Eingiessen der Schmelze in 500 Cbcm. Wasser nach dem Erkalten an der Oberfläche in fester Form abgehoben, zwischen Filtrirpapier getrocknet und gewogen werden kann. Hinsichtlich der Bestimmung des Methylanthracens vergleiche man die Arbeit von JAPP und SCHULTZ (254).

Ueber die technische Untersuchung der Carbolsäure und der Kresole finden sich ausführliche Angaben in LUNGE's Industrie des Steinkohlentheers und H. KÖHLER's Carbolsäure und Carbolsäurepräparate; cf. hierüber auch die betreffenden Artikel in diesem Handwörterbuch und die neueren Arbeiten von H. HELBING und W. PASSMORE (268), F. SEILER (269), LAMBERT (270), R. BADER (271), RUMPF (272), A. KOSSLER und E. PENNY (273), G. SCHACHERL (274), A. ROOS (275), P. LOHMANN (276 und E. SWOBODA (277)

Für die schweren Oele, welche ohne weitere Verarbeitung in den Handel kommen, hat man je nach den Zwecken, denen sie dienen sollen, verschiedene Untersuchungsmethoden aufgestellt. Für Desinfectionszwecke bestimmt man durch Extraction mit Lauge den Gehalt an Phenolen; bei der Verwendung zu Anstrich- und Schmiermitteln führt man noch die Bestimmung des specifischen Gewichts, der Viscosität und des Entflammungspunkts aus.

Das Pech wird gewöhnlich auf seinen Erweichungs- oder Schmelzpunkt untersucht. Sein specifisches Gewicht soll etwa 1·3 betragen. Eine einfache Probe auf die Härte des Pechs ist das Kauen eines Stückchens zwischen den Zähnen; weiches Pech knetet sich leicht, mittelhartes schon schwerer und hartes knirscht dabei und zerfällt zu Pulver. Genauer fällt die Probe aus, wenn man kleine Stäbchen formt und dieselben an Draht gebunden im Wasserbad langsam erwärmt; dabei zeigen sich folgende Erscheinungen:

Weiches Pech erweicht bei 40° und schmilzt bei 60°.

Mittelhartes Pech erweicht bei 60° und schmilzt bei 100°.

Hartes Pech erweicht bei 100° und schmilzt bei 150 bis 200°.

Ausführlich behandelt den Gegenstand LUNGE's Ind. des Steinkohlentheers, pag. 259, sowie F. MUCK (255). Letzterer empfiehlt auch für die Verwendung des Pechs zur Briquette-Fabrikation die Tiegelverkohlung und Beurtheilung des dabei zurückbleibenden Coaks, welcher bei gutem Pech nicht aufgebläht sein darf.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Pech geschieht durch Extraction mit heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. auf die bei der Untersuchung des Rohtheers besprochene Weise. H. KOEHLER.

Stereochemie.*) Die Stereochemie (Raumchemie, Chimie dans l'éspace) befasst sich mit denjenigen chemischen Erscheinungen, welche auf die räumliche Anordnung der Atome innerhalb der Molekeln zurückzuführen sind. Die räumliche Gruppirung der Atome in der Molekel wird als Configuration, Stoffe von gleicher Constitution, aber verschiedener Configuration werden als Stereoisomere bezeichnet.

Die Stereochemie macht nur die einzige nothwendige Voraussetzung, dass gleich allen übrigen complicirteren Individuen auch die einfachsten, d. i. die Molekeln, dreidimensional seien. Sie bedarf aber, wenigstens in ihrem gegenwärtigen Entwicklungsstadium, keiner bestimmten Vorstellung über Art und Ursache des intramolekularen Zusammenhaltes der Atome, also über die Natur der chemischen Affinität, oder über Art und Ursache des Zahlenverhältnisses, in welchem sich verschiedene Atome verbinden, also über die Natur der Valenz; sie bedarf zur Zeit nur der durch die Existenz der Isomerie überhaupt bewiesenen Vorstellung, dass sich die Atome innerhalb des Molekel nicht in einem chaotischen Zustande, sondern in einer innerhalb gewisser Grenzen stabilen Gleichgewichtslage befinden. Von den zweifellos vorhandenen intramolekularen Atombewegungen kann sie ebenfalls meistens absehen, weil bei deren Periodicität eine mittlere Gleichgewichtslage der in Schwingung begriffenen Atome angenommen werden kann. Die Molekel kann also stereochemisch in der Regel als ein statisches System materieller Punkte angesehen werden, dessen Dynamik nur unter gewissen Bedingungen (bei Umlagerungen u. s. w.) zu berücksichtigen ist.

Die stereochemischen Entwicklungen können daher nach LE BEL (1) grösstentheils unabhängig von der Struktur- und Valenzlehre rein mechanisch aus molekularen Gleichgewichtszuständen und Symmetrieverhältnissen abgeleitet werden; jedenfalls sind sie völlig unabhängig von der ebenso verbreiteten als völlig hypothetischen, ja gewissen stereochemischen Erscheinungen geradezu widersprechenden Annahme besonderer »Valenzeinheiten«, welche als Einzelkräfte die Atome in der Molekel zusammenhalten sollen.

---

*) 1) LE BEL, Revue scientifique 1891, T. 48, pag. 609. 2) WISLICENUS, Ann. Chem. 167, pag. 343. 3) VAN'T HOFF, La chimie dans l'espace 1873, in zweiter Auflage erschienen als Dix années dans l'histoire d'une théorie 1887. 4) LE BEL, Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 337. 5) F. HERRMANN, die Lagerung der Atome im Raume von VAN'T HOFF, deutsch bearbeitet von F. HERRMANN 1877. 6) A. v. BAEYER, Berl. Ber. 18, pag. 2277. 7) J. WISLICENUS, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Abhandlg. d. mathem.-phys. Classe der sächs. Acad. d. Wissenschaften. Bd. 14. 8) WUNDERLICH, Die Configuration organischer Moleküle, Würzburg 1886. 9) v. MEYER u. GOLDSCHMIDT, Berl. Ber. 16, pag. 2177; AUWERS u. V. MEYER, Berl. Ber. 21, pag. 790 u. a; BECKMANN, Berl. Ber. 22, pag. 429 u. a. 10) HANTZSCH u. WERNER, Berl. Ber. 23, pag. 1 u. 1243. 11) LE BEL, Compt. rend. 112, pag. 724. 11a) Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 13, pag. 229. 12) Näheres hierüber s. »LANDOLT, das optische Drehungsvermögen«. 13) Compt. rend. 111, pag. 112. 14) FRIEDLÄNDER, Berl. Ber. 23, pag. 572. 15) E. FISCHER, Berl. Ber. 24, pag. 2684. 16) FITTIG, Ann. 249, pag. 207. 17) MONTGOLFIER u. HALLER, Compt. rend. 105, pag. 227; 109, pag. 187; 110, pag. 149. 18) LADENBURG, Berl. Ber. 21, pag. 3065; 22, pag. 2591. 19) E. FISCHER, Berl. Ber., pag. 1839 und 4214. 20) LE BEL, Bull. soc. chim. 22, pag. 246. 21) LE BEL, Compt. rend. 87, pag. 213; 89, pag. 312; 92, pag. 532 u. a. O. 22) LEWKOWITSCH, Berl. Ber. 15, pag. 105; 16, pag. 1568, 2721. 23) SCHAR-

Trotzdem empfiehlt es sich, die Theorien der Stereochemie hier nach dem Vorgange VAN'T HOFF's im Sinne und in der Ausdrucksweise der Strukturchemie zu entwickeln; theils aus dem Zweckmässigkeitsgrunde grösserer Anschaulichkeit und bequemeren Ausdrucks, theils um den geläufigen herrschenden Anschauungen möglichst nahe zu bleiben, theils endlich, weil die Stereochemie historisch aus der Strukturchemie hervorgegangen ist. Es sollen also, wo nicht das Gegentheil besonders bemerkt ist, die Annahmen gemacht werden, dass die Valenz nicht nur eine Zahl, sondern zugleich eine dieser Zahl gleiche Summe gesonderter Einzelkräfte darstelle; dass die Atome durch diese »Valenzeinheiten« gebunden werden; dass diese Valenzeinheiten bei mehrwerthigen Atomen einander gleich seien, eine bestimmte Richtung besitzen und aus derselben allfällig »abgelenkt« werden können; endlich, dass die ungesättigten Verbindungen doppelte, bezw. mehrfache Bindungen enthalten.

Die Nothwendigkeit stereochemischer Vorstellungen bezw. die Unzulänglichkeit der bisherigen strukturchemischen Vorstellungen zeigte sich zuerst auf demselben Gebiete, von welchem aus die theoretische Chemie überhaupt am wesentlichsten gefördert wurde: auf dem Gebiete der Isomerie. Anfangs vermochte die Strukturchemie Zahl und Eigenschaften fast aller Substanzen mit gleich viel Atomen in der Molekel durch die verschiedene Verkettung dieser Atome befriedigend zu erklären, und durch Strukturformeln ohne Berücksichtigung räumlicher Verhältnisse wiederzugeben; später indess wurden anfänglich vereinzelte, allmählich aber sich vermehrende Isomeriefälle entdeckt, für welche es kaum, bezw. gar nicht möglich war, Strukturverschiedenheit anzunehmen, und welche in Ermangelung einer prägnanten Bezeichnung als »Modifikationen«, »physikalisch isomere Substanzen« u. s. w. unterschieden, natürlicherweise damit aber ihrem Wesen nach nicht erklärt wurden. Die Versuche, derartige Verschiedenheiten strukturidentischer Körper auf Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Atome innerhalb der Molekel zurückzuführen, bedeuten zugleich die ersten Anfänge stereochemischer Vorstellungen.

Kurzer Ueberblick über die Entwicklung der Stereochemie.

Der erste Anstoss zu stereochemischen Betrachtungen ist auf PASTEUR zurückzuführen, welcher in seinen »Recherches sur la dissymétrie moléculaire des

---

DINGER, Wien. Monatsh. 11, pag. 545. 24) Berl. Ber. 15, pag. 1731. 25) Berl. Ber. 21, pag. 2590. 26) KÖRNER u. MENOZZI, Gazz. chim. 1887, pag. 226. 27) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 19, pag. 194. 28) GROTH, POGG. Ann. 158, pag. 214. 29) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. 4, pag. 14. 30) RAOULT, Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 186. 31) MARCHLEWSKI, Berl. Ber. 25, pag. 1556. 32) OSTWALD, Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 371. 33) ANSCHÜTZ, Berl. Ber. 18, pag. 1397. 34) ENGEL, Compt. rend. 56, pag. 1734. 35) VAN'T HOFF u. DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 72. 36) WYROUBOFF, Ann. chim. (6) 9, pag. 221. 37) VAN'T HOFF u. DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 165 u. 227. 38) E. FISCHER, Berl. Ber. 25, pag. 1025. 39) VAN'T HOFF, Archives Neerland 1886. 40) A. WERNER, Vierteljahrsschrift d. Züricher naturforschenden Gesellschaft 36, pag. 1. 41) WISLICENUS, Berl. Ber. 20, pag. 1010. 42) BISCHOFF, Berl. Ber. 23, pag. 3422. 43) ZINCKE, Berl. Ber. 17, pag. 708 u. 20, pag. 309. 44) WALLACH, Ann. Chem. 252, pag. 106. 45) E. FISCHER, Berl. Ber. 23, pag. 2611. 46) BECKMANN, Ann. Chem. 250, pag. 322. 47) LADENBURG, Berl. Ber. 21, pag. 3065. 48) E. FISCHER, Berl. Ber. 24, pag. 1836. 49) TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 40. 50) PH. GUYE, Etudes sur la dissymétrie moléculaire. 51) HANTZSCH u. KRAFT, Berl. Ber. 23, pag. 2780; BEHREND, Ann. Chem. 257, pag. 203 u. a. 52) Compt. rend. 112, pag. 724. 53) SCHRYVER und COLLIE, Chem. News 63,

gitized by

produits organiques naturels« bereits 1860 und 1861 die eigenthümlichen Isomerieerscheinungen der Weinsäuren im Princip gedeutet hat durch Uebertragung gewisser Eigenschaften des Krystallindividuums auf das chemische Individuum, die Molekel. J. WISLICENUS (2) betonte 1873 zuerst die Unzulänglichkeit der Strukturchemie, gewisse Isomerien zu erklären und die Nothwendigkeit, die ebenen Formelbilder in Raumformeln umzuwandeln. Durch diese Bemerkung veranlasst, hat VAN'T HOFF (3) und mit ihm etwa gleichzeitig und unabhängig LE BEL (4) 1874 eine stereochemische Theorie zunächst der sogen. optisch aktiven Isomeren entwickelt. Indem beide Forscher den bis dahin unbestimmten Begriff der molekularen Asymmetrie auf bestimmte Bedingungen der räumlichen Atomgruppirung zurückführen, werden sie zu den eigentlichen Begründern der Stereochemie. Beider Auffassung ist im wesentlichen identisch und unterscheidet sich, wohl mehr der Form als dem Wesen nach, darin, dass diejenige LE BEL's vorzugsweise auf mechanisch-chemischer, diejenige VAN'T HOFF's auf der herrschenden strukturchemischen Grundlage aufgebaut ist. Auf Grund der von F. HERRMANN (5) verdeutschten und frei bearbeiteten Entwicklungen VAN'T HOFF's sind sodann durch A. v. BAEYER (6) gewisse Erscheinungen bei ringförmig geschlossenen Verbindungen stereochemisch erklärt worden. Die Prismenformel LADENBURG's für das Benzol, die Betrachtungen GRAEBE's über die Natur und Formel der Phtalsäure und andere mehr vereinzelte Entwicklungen älteren Datums könnten ebenfalls als Anzeichen der neuen Entwicklungsphase der Chemie aufgeführt werden. Einen der wichtigsten Fortschritte bedeutet eine Arbeit von J. WISLICENUS (7) vom Jahre 1887, welche durch eine neue Betrachtungsweise dem Experimente den Weg zu einem bis dahin ziemlich unzugänglichen Gebiete der Stereochemie ge-bahnt hat. Seitdem ist die Stereochemie des Kohlenstoffs ausser von den bereits genannten Forschern von V. MEYER und namentlich von E. FISCHER in Verbindung mit seinen Arbeiten über die Zuckergruppe gefördert, und von PH. GUYE in einer bestimmten Richtung bereits mathematisch mit Erfolg behandelt worden.

Die bei der Stereochemie des Kohlenstoffes gewonnenen Anschauungen auf andere Elemente zu übertragen, ist bereits von VAN'T HOFF, WUNDERLICH und einigen anderen Forschern, und zwar für einige Verbindungen des Schwefels und Stickstoffs versucht worden. Die wirkliche Stereochemie des Stickstoffs auf Grund von Beobachtungen (9) ist zuerst von HANTZSCH und WERNER (10)

pag. 174. 54) Compt. rend. 110, pag. 144. 55) Vergl. PATERNÒ, Giorn. di Science naturali ed Ecom. 5, pag. 1869. 56) FITTIG, Ann. Chem. 226, pag. 351. 57) KEKULÉ, Ann. Chem. 223, pag. 170. 58) DÖBNER, Berl. Ber. 24, pag. 1755. 59) ZINCKE, Berl. Ber. 24, pag. 912. 60) ZINCKE, Berl. Ber. 23, pag. 3766. 61) CIAMICIAN, Rend. Acad. dei Lincei 7, pag. 22; Berl. Ber. 24, pag. 74, 1347. 62) WISLICENUS, Räuml. Anordnung, pag. 22 ff. 63) LIEBERMANN, Berl. Ber. 25, pag. 950. 64) HOLT, Berl. Ber. 25, pag. 961. 65) J. WISLICENUS, Ann. Chem. 250, pag. 252. 66) Ann. Chem. 248, pag. 297. 67) HOLT, Berl. 24, pag. 4129. 65) J. WISLICENUS, Ann. Chem. 250, pag. 224. 69) Ann. Chem. 246, pag. 53; 248, pag. 353. 70) STOHMANN, Journ. pr. Chem. 41, pag. 575. 71) SKRAUP, Wien. Monatsh. 12, pag. 107. 72) DESLISLE, Ann. Chem. 269, pag. 95. 72) MICHAËL, Journ. pr. Chem. 46, pag. 209. 74) ROSER, Ann. Chem. 247, pag. 139. 75) LIEBERMANN, Berl. Ber. 25, pag. 2666. 76) Ann. Chem. 272, pag. 1. 77) WERNER, Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, pag. 16. 78) LINNEMANN, Berl. Ber. 8, pag. 1099, u. TOLLENS, das. pag. 1448. 79) v. MILLER, Berl. Ber. 25, pag. 2017. 80) WALDEN, Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 433. 81) Berl. Ber. 24, pag. 471, 1048, 3997. 82) Berl. Ber. 23, pag. 625. 83) EVANS, Zeitschr. phys. Chem. 7, pag. 337. 84) Ausführlicheres s. WISLICENUS, Anordnung der Atome etc., pag. 67. 85) HJELT, Berl. Ber. 23, pag. 1237, u. HENRY, Zeitschr. phys. Chem. 10, pag. 96. 86) WISLICENUS, An-

aufgestellt und in Parallele zu der Stereochemie des Kohlenstoffs gebracht, sodann auch von LE BEL (11) vervollständigt worden.

Charakteristik und Uebersicht der stereoisomeren Verbindungen.

Wie schon eingangs erwähnt, besitzen die isomeren Substanzen von verschiedener räumlichei Atomgruppirung für die stereochemischen Theorien eine fundamentale Bedeutung. Eine allgemeine Charakteristik der Stereoisomeren ist schwer zu geben; sie beschränkt sich im wesentlichen darauf, dass Stereoisomere im Gegensatz zu Strukturisomeren meist leichter und wechselseitig in einander übergeführt werden können, gemäss der Vorstellung, dass die relative räumliche Lagerung der Atome innerhalb der Molekel sich leichter verändern lässt, als die Verkettung der Atome unter einander. Ihrem Verhalten nach zerfallen die Stereoisomeren in 2 Gruppen:

I. Substanzen mit Identität aller wesentlichen Eigenschaften und mit Verschiedenheit nur hinsichtlich ihrer Wirkung auf das polarisirte Licht, ihrer »optischen Aktivität«; daher auch optische oder Spiegelbild-Isomere genannt; es sind Substanzen von gleicher absoluter Entfernung der Atome in der Molekel, aber von verschiedener Reihenfolge ihrer Anordnung; sie könnten vielleicht »relative Stereoisomere« genannt werden; nach der Theorie sind es Substanzen mit asymmetrischen Atomcomplexen. Derartige Isomere mit nur einem asymmetrischen Atomcomplexe sind mit einziger Ausnahme eben des optischen Verhaltens absolut identisch; solche mit mehreren asymmetrischen Complexen können ausserdem auch physikalisch und sogar in geringem Grade chemisch verschieden sein.

Je nach der Natur des die Asymmetrie bedingenden Elementes unterscheidet man

1. Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom (complex), d. i. optisch isomere Kohlenstoffverbindungen.
2. Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom (complex), d. i. optisch isomere Stickstoffverbindungen.

II. Substanzen, welche trotz Identität der Strukturformel und des durch dieselbe ausgedrückten Verhaltens dennoch in allen physikalischen und in

---

ordnung etc. pag. 69. 87) WISLICENUS, l. c. pag. 58. 88) BAEYER, Berl. Ber. 18, pag. 2279. 89) STOHMANN, Journ. pr. Chem. 45, pag. 475. 90) vergl. SACHSE, Zeitschr. physikal. Chem. 10, pag. 203. 91) LE BEL, Bull. soc. chim. 38, pag. 98, u. LEWKOWITSCH, Berl. Ber. 16, pag. 1578 u. a. 92) WUNDERLICH, Configuration organischer Moleküle, Würzburg 1886. 93) Berl. Ber. 21, pag. 1949. 94) FRIEDEL, Bull. soc. chim. (3) 5, pag. 130 95) MAGUENNE, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 264. 96) v. BAEYER, Berl. Ber. 25, pag. 1840. 97) BUCHNER, Berl. Ber. 23, pag. 702; CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 17, pag. 1186. 98) v. BAEYER, Ann. Chem. 258, pag. 145. 99) v. BAEYER, Ann. Chem. 245, pag. 103; 251, pag. 257; 256, pag. 1; 258, pag. 1 und 145; 266, pag. 169; 269, pag. 145. 100) v. BAEYER, Berl. Ber. 1, pag. 118. 101) v. BAEYER, Ann. Chem. 258, pag. 179. 102) v. BAEYER, Ann. Chem. 269, pag. 161. 103) BISCHOFF, Berl. Ber. 25, pag. 2299. 104) BAUMANN, Berl. Ber. 24, pag. 1425. 105) HANTZSCH u. WERNER, Berl. Ber. 23, pag. 1 u. 1243. 106) WERNER, Züricher Naturforsch.-Ges. 36, pag. 31. 107) WILLGERODT, Journ. pr. Chem. 41, pag. 297. 108) HANTZSCH u. MIOLATI, Zeitschr. phys. Chem. 10, pag. 1. 109) HANTZSCH, Berl. Ber. 24, pag. 22. 110) A. WERNER, Berl. Ber. 25, pag. 27. 111) Berl. Ber. 25, pag. 2164. 112) A. W. SMITH, Berl. Ber. 24, pag. 4057. 113) FEHRLIN u. KRAUSE, Berl. Ber. 23, pag. 1574 u. 3617. 114) HANTZSCH u. KRAFT, Berl. Ber. 24, pag. 3511. 115) MARCKWALD, Berl. Ber. 25, pag. 3100. 116) SCHALL, Berl. Ber. 24, pag. 2880.

gewissen chemischen Eigenschaften eine durch Strukturformeln nicht ausdrückbare Verschiedenheit aufweisen, aber ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind. Strukturchemisch sind es ungesättigte Verbindungen, enthalten also nach der üblichen Valenzlehre Doppelbindungen zwischen mehrwerthigen Atomen, und werden in Ermangelung eines präciseren Ausdrucks bezeichnet als geometrische Isomere im engeren Sinne. Stereochemisch sind es Substanzen von verschiedener absoluter Entfernung der Atome in der Molekel; sie könnten also von denen der ersten Klasse vielleicht als »absolute Stereoisomere« unterschieden werden. Sie sind bisher ebenfalls bei Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen beobachtet worden; man unterscheidet demgemäss:

1. Verbindungen mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen: geometrisch isomere Kohlenstoffverbindungen.
2. Verbindungen mit sogen. Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom: geometrisch isomere Stickstoff- (richtiger Kohlen-Stickstoff-) Verbindungen.

I. Stereochemie der Verbindungen mit molekularer Asymmetrie. Optische oder Spiegelbild-Isomerie.

A. Stereochemie der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen.

1. Theorie der molekularen Asymmetrie bezw. des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Beziehungen zwischen Krystall- und Molekular-Asymmetrie.

Die zuerst aufgefundenen, durch Strukturverschiedenheit nicht erklärlichen isomeren Kohlenstoffverbindungen gehörten grösstentheils unter die erste Kategorie der auf pag. 172 aufgeführten stereoisomeren Substanzen; sie zeichneten sich bei wesentlicher Gleichheit ihrer übrigen Eigenschaften durch die auffallende Fähigkeit aus, in flüssiger Form die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, und wurden deshalb als optisch aktive, bezw. als rechts- und links-drehende Verbindungen unterschieden. Derartige organische Substanzen liessen sich in dieser Hinsicht mit einer bereits bekannten Klasse anorganischer Substanzen vergleichen: mit den optisch aktiven Krystallen, welche ebenfalls als rechts, bezw. links drehende Individuen auftreten. Allein in anderer Hinsicht, nämlich betr. der Bedingungen, unter welchen das Drehungsvermögen erhalten bleibt und zerstört wird, besteht zwischen beiden Körperklassen ein wichtiger Unterschied. Das Drehungsvermögen der anorganischen Verbindungen ist nur im krystallisirten, aber weder im amorphen noch im gelösten Zustande vorhanden; es ist also an eine bestimmte, eigenthümliche Ausbildung der Krystallindividuen gebunden und geht zugleich mit Zerstörung dieser Form verloren. Diese charakteristische, zuerst am Quarz beobachtete Ausbildung wird als Enantiomorphismus bezeichnet: die rechts, bezw. links drehenden Individuen sind in der That rechts und links ausgebildete Krystalle; sie besitzen bestimmte Flächen (hemiëdrische, z. B. von rhombischen Sphenoïden oder tetartoëdrische, z. B. von trigonalen Trapezoëdern), welche sich nicht zur Deckung bringen lassen und deren Projektionen auf einen Rotationscylinder sich unter gewissen Bedingungen als rechts, bezw. links gewundene Spiralen darstellen lassen. Derartige Krystalle sind also asymmetrisch; sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild; sie veranlassen ferner, nach SOHNCKE's (11a) Entwicklungen, durch die schraubenförmige Anordnung

der den Enantiomorphismus bedingenden Krystallelemente (»Rechts-Linksabwechselnde Drei-Punktschraubensysteme«) in Bezug auf die Hauptachse des Krystalls, die optische Aktivität. In diesen Fällen müssen also die an sich inaktiven Einzelmolekeln im Augenblicke der Krystallisation zu asymmetrisch angeordneten grösseren Krystallindividuen zusammentreten, ähnlich wie circular polarisirende Medien künstlich, z. B. durch schraubenförmige Schichtung von Glimmerblättchen, hergestellt werden können. Die optische Aktivität ist hier die Folge der Form des Stoffes und nicht des Stoffes selbst. Anders bei den organischen, kohlenstoffhaltigen, mit Drehungsvermögen begabten Verbindungen; diese sind nicht nur im flüssigen Zustande, sondern auch in Lösung und sogar häufig in Dampfform aktiv, also unter Bedingungen, unter welchen nachweislich keine Molekularaggregate, sondern nur von einander unabhängige Einzelmolekeln existiren. Die Ursache dieser Aktivität ist daher nicht im Gebiete der Molekularphysik, sondern in dem der Chemie zu suchen; sie muss bedingt sein durch einen specifischen Aufbau der Atome zur Molekel, und zwar jedenfalls in Analogie mit den aktiven Krystallen, durch einen molekularen Enantiomorphismus oder, nach PASTEUR's Ausdrucksweise, durch molekulare Asymmetrie. Die von VAN'T HOFF und LE BEL entwickelte stereochemische Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms fusst einerseits auf derartigen Beziehungen zwischen den krystallographischen und dem direkt nicht zu beobachtenden chemischen Individuum (12), andererseits auf Isomerieverhältnissen, indem sie die Zahl und die Eigenschaften (besonders die optischen) der wirklich beobachteten Isomeren mit den der Theorie nach möglichen in Uebereinstimmung bringt.

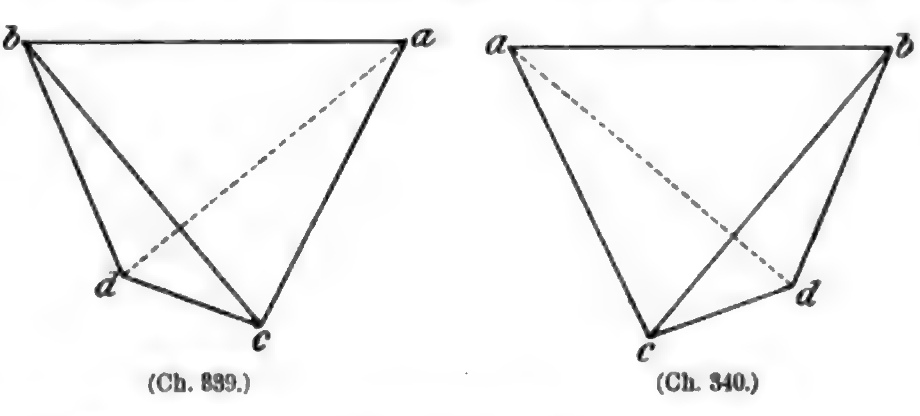
Entwicklung der Theorie auf Grund von Isomerieverhältnissen.

Die Strukturchemie, deren Formeln die Molekeln als ebene Gebilde darstellen, geräth gerade auf dem Gebiete der Isomerie schon für verhältnissmässig einfache Verbindungen in Widerspruch mit den Thatsachen. Nimmt man gemäss den einleitend aufgestellten Principien für das vierwerthige Kohlenstoffatom vier gesonderte Valenzeinheiten als Einzelkräfte an und denkt man sich dieselben innerhalb der Ebene, beispielsweise in zwei auf einander senkrechten Richtungen wirkend, so sollte man bereits für Molekeln von der allgemeinen Formel Ca_2b_2 zwei »Stellungsisomere« erwarten:

```
      b                b
      |                |
  a — C — a   und  a — C — b;
      |                |
      b                a
```

so könnte man für Molekeln Ca_2bc ebenfalls zwei, für Molekeln Cabcd sogar drei Symbole construiren. Allein das Vorhandensein so vieler Isomerien wird durch keine einzige Thatsache angedeutet. Während man also durch regelmässige Anordnung der Kohlenstoffvalenzen in der Ebene zu einer zu grossen Zahl von Isomeren gelangt, führt ihre regelmässige Anordnung im Raume zu völliger Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Die einfachste räumliche Gruppirung von vier (zunächst als gleichartig angenommenen) Radikalen um das Kohlenstoffatom als Mittelpunkt bedeutet ihre Vertheilung auf einer Kugeloberfläche symmetrisch zum Kugelmittelpunkt, oder mit anderen Worten: die Lage dieser Radicale in den Ecken eines Tetraëders, dessen Mittelpunkt vom Kohlenstoffatom selbst eingenommen wird.

Diese stereochemische Grundhypothese lautet in der Ausdrucksweise dei Valenzlehre folgendermaassen: Die vier Valenzeinheiten des Kohlenstoffatoms sind nach den Ecken eines regulären Tetraëders hin gerichtet. Alsdann erhält man Identität für die nach obiger Entwicklung isomeren Substanzen — mit einziger Ausnahme des Falles, dass ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist. Verbindungen von der Form Cabcd erscheinen danach in zwei eigenthümlichen Stereoisomeren, entsprechend Fig. 339 und 340, in denen die im Mittelpunkte der Tetraëder zu denkenden Kohlenstoffatome mit ihren nach a, b, c, d gerichteten Valenzeinheiten der Uebersichtlichkeit halber weggelassen sind.



(Ch. 339.) (Ch. 340.)

In Bezug auf a sind die drei anderen Gruppen b, c, d in Fig. 339 in umgekehrter Reihenfolge als in Fig. 340 enthalten, und das gleiche gilt für jede andere Gruppe in Bezug auf die drei übrigen: derartig configurirte Molekeln, deren Elemente an sich gleich, und nur der räumlichen Reihenfolge nach verschieden sind, und die nicht zur Deckung gebracht werden können, verhalten sich wie Bild und Spiegelbild oder wie rechte und linke Hand. Sie sind als enantiomorphe Molekeln den enantiomorphen Krystallen vergleichbar. Vom chemischen Standpunkte aus werden derartige Molekeln von der Formel Cabcd, bezw. die betr. mit vier verschiedenen Radicalen verbundenen Kohlenstoffatome asymmetrisch genannt. Die den obigen Raumformeln entsprechenden beiden Isomeren werden als Spiegelbild-Isomere oder als optische Isomere unterschieden. Denn in formaler Hinsicht besteht völlige Uebereinstimmung zwischen diesen asymmetrischen Molekeln und den asymmetrischen Krystallen; wenn daher hier die Asymmetrie das Drehungsvermögen bedingt, so muss sie es auch dort thun. Die vier Atome (abcd) zweier Molekeln von den obigen Formeln lassen sich, ähnlich den betr. Krystallen (pag. 173), nach der Methode der darstellenden Geometrie in Bezug auf eine Ebene gleichfalls als Punkte einer rechts, bezw. links gewundenen Spirale darstellen, entsprechen also den künstlich dargestellten schraubenförmig geschichteten Medien oder den natürlich aktiven Krystallen; sie repräsentiren also Substanzen von entgegengesetzt gleichem Drehungsvermögen, welche sich ausserdem nur noch, wenn krystallisirt zu erhalten, durch wirklichen Enantiomorphismus unterscheiden, aber im übrigen bei der gleichen absoluten Entfernung aller ihrer Atome physikalisch und chemisch völlig gleich sein müssen.

Bei den obigen Entwicklungen ist die specielle geometrische Form der als Tetraëder gedachten Molekularconfiguration nicht berücksichtigt worden. Selbstverständlich müssen nur Molekeln von der einfachsten Strukturformel Ca_4, also mit vier gleichartigen Atomen, einem regulären Tetraëder mit sechs Symmetrieebenen entsprechen. Da aber verschiedene Atome bezw. Gruppen jedenfalls vom Kohlenstoffatom verschieden stark gebunden werden, und sich wohl auch gegenseitig entsprechend ihren verschiedenen Affinitäten verschieden stark anziehen, so wird die Tetraëderform der Molekeln wahrscheinlich mit zunehmender Verschiedenheit der Gruppen unregelmässiger werden, so dass z. B. Molekeln

von der Formel $\mathrm{Ca_2bc}$ einem Tetraëder mit nur einer einzigen Symmetrieebene entsprechen. Demgemäss werden asymmetrische Molekeln von der Formel Cabcd Tetraëder ohne Symmetrieebene, also asymmetrische Gebilde darstellen, von welchen bekanntlich zwei enantiomorphe Formen von den oben entwickelten Eigenschaften construirt werden können. Während in den übrigen Molekeln das Kohlenstoffatom in der Symmetrieebene, bezw. im Schnittpunkte der Symmetrieebenen liegt, so ist dies bei Molekeln der Form Cabcd unmöglich: es muss eine asymmetrische Lage besitzen und darf in diesem Sinne mit Recht asymmetrisch genannt werden. — Uebrigens kann von einer derartigen Betrachtungsweise über die specielle tetraëdrische Form der Molekeln fast überall abgesehen werden, da es sich in der gegenwärtigen Entwicklungsphase der Stereochemie noch kaum um die absolute Entfernung, sondern nur um die relative Lage der Atome innerhalb der Molekel handelt, also nur um allgemeine Symmetrieverhältnisse.

2. Allgemeine Folgerungen und Bestätigungen der Theorie.

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms bezw. der optischen Isomerie ist gegenwärtig durch so zahlreiche Thatsachen über allen Zweifel erhoben worden, dass ihre Folgerungen nur durch einige der wichtigsten Beispiele belegt werden sollen. Das betr. asymmetrische Kohlenstoffatom wird in der Strukturformel durch ein schräges *C* hervorgehoben werden.

a) Jede optisch aktive Verbindung enthält mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Beispiele:

Gewöhnliche Milchsäure, $\mathrm{CH_3}\cdot C\mathrm{H(OH)COOH}$,
Aepfelsäure, $\mathrm{COOH}\cdot C\mathrm{H(OH)}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{COOH}$,
Asparagin, $\mathrm{COOH}\cdot C\mathrm{H(NH_2)}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{CONH_2}$,
Leucin, $\mathrm{C_4H_9}\cdot C\mathrm{H(NH_2)}\cdot\mathrm{COOH}$,
Mandelsäure, $\mathrm{C_6H_5}\cdot C\mathrm{H(OH)}\cdot\mathrm{COOH}$,
Amylalkohol, $\mathrm{CH_3(C_2H_5)}\cdot C\mathrm{H}\cdot\mathrm{CH_2OH}$,
Aethylamyl, $\mathrm{CH_3(C_2H_5)}\cdot C\mathrm{H}\cdot\mathrm{C_3H_7}$,
Tyrosin, $\mathrm{C_6H_4OH}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot C\mathrm{H(NH_2)}\cdot\mathrm{COOH}$,
Weinsäure, $\mathrm{COOH}\cdot C\mathrm{H(OH)}\cdot C\mathrm{H(OH)}\cdot\mathrm{COOH}$,
Mannit, $\mathrm{CH_2OH}\cdot(C\mathrm{HOH})_4\cdot\mathrm{CH_2OH}$,
Zuckersäure, $\mathrm{COOH}\cdot(C\mathrm{HOH})_4\cdot\mathrm{COOH}$,
Traubenzucker, $\mathrm{CH_2OH}\cdot(C\mathrm{HOH})_4\cdot\mathrm{CHO}$,

ferner Rohrzucker, Milchzucker, Dextrin und überhaupt die meisten Kohlehydrate; Terpentinöl und seine Verwandten; Kampher, Borneol, Menthol, Coniin, Chinin und sehr viele Alkaloide, Glucoside, Eiweisskörper u. s. w. Manche derselben enthalten das asymmetrische Kohlenstoffatom innerhalb eines Ringes, z. B.

```
        CH2                       C3H7·C·H
      /     \                    /        \
  H2C        CH2              H2C          CH2
   |          |                |            |
  H2C        C·H(C3H7)        HC           CO
      \     /                    \\        /
        NH                          CCH3
      Coniin               Kampher nach KEKULÉ.
```

A a B C D E b F G h H H1

1

H 1 — 2 — Hα Hβ Hγ Hδ

Li 7 — 3 — α β

Na 23 — 4

K 39 — 5 — α β

Rb 85 — 6 — βα

Cs 132 — 7

Digitized by Google

Ca 40 — 8

Sr 87 — 9

Ba 137 — 10

Ga 69 — 11

In 113 — 12

Tl 209 — 13

Klinger Spectraltafel

Verlag von Friedrich Cohen in Bonn

Digitized by Google

b) Keine Verbindung ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom ist optisch aktiv.

Diese anfänglich bestrittene Thatsache ist gegenwärtig ebenfalls sichergestellt. Einige früher für aktiv gehaltene Substanzen ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom, z. B. Propylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Styrol, $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$, β-Picolin u. a., erwiesen sich in völlig reinem Zustande als inaktiv; ihr angebliches Drehungsvermögen rührte von einer sie begleitenden Verunreinigung her, z. B. die des Propylalkohols von aktivem Amylalkohol.

c) Die optische Aktivität verschwindet gleichzeitig mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom, also dann, wenn Molekeln von der Formel Cabcd in solche von der Formel $Cabc_2$ übergeführt werden, während umgekehrt die Aktivität bei denjenigen Veränderungen fast stets erhalten bleibt, welche die Asymmetrie nicht antasten.

Beispiele. Aktiver Amylalkohol, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CH_2OH \end{matrix}$, liefert gegen 40 Derivate von der Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CH_2X \end{matrix}$ (Ester, Haloïde, Amine, Mercaptane u. a.), eine Valeriansäure $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix}$ u. s. w., welche sämmtlich ebenfalls aktiv sind. Dagegen sind inaktiv seine sämmtlichen Derivate von nicht asymmetrischer Struktur, z. B.

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C = CH_2$ u. s. w.

Besonders hervorzuheben ist, dass der obige Satz auch für die durch Gährung aktiver Substanzen erzeugten Verbindungen gilt: während zufolge späterer Ausführungen gerade durch diesen Process Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in aktiver Form erhalten werden, sind die Substanzen von symmetrischer Struktur auch als Gährungsprodukte aktiver Körper stets inaktiv; dies gilt z. B. für die durch Gährung von aktiver Milch- und Weinsäure, von aktivem Asparagin und von Stärke entstehende Bernsteinsäure, entsprechend ihrer Strukturformel $COOH \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH$.

d) Jeder optisch aktiven Substanz entspricht ein Isomeres von entgegengesetzt gleichem Drehungsvermögen bei Identität aller übrigen Eigenschaften.

Diese Folgerung der Theorie ist bereits in der auf pag. 172 gegebenen Charakteristik der optisch Isomeren enthalten und wird durch die Spiegelbild-Configurationen direkt zum Ausdruck gebracht. Die beiden Spiegelbild-Isomeren werden willkürlich als Rechts- und Links-Formen, abgekürzt durch die Buchstaben *r* oder *d* (dexter) und *l*, oder durch die Zeichen + und — unterschieden. Beispiele liegen vor in der Existenz von *r*- und *l*-Weinsäure, *r*- und *l*-Aepfelsäure, *r*- und *l*-Asparagin, *r*- und *l*-Mandelsäure, *r*- und *l*-Coniin u. s. w.

Diese Regel ist nur scheinbar dadurch beschränkt, dass in einzelnen Fällen, besonders bei complicirteren aktiven Verbindungen, das Spiegelbild-Isomere noch nicht bekannt, bezw. isolirt worden ist.

Die Umkehrung der Sätze a) und b), wonach alle Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoff aktiv sein müssten, ist weder von der Theorie gefordert noch der Beobachtung entsprechend; es giebt im Gegentheil zahlreiche Verbindungen mit molekularer Asymmetrie ohne optische Aktivität. Allein alsdann erklärt sich dies gemäss der Theorie durch den Satz:

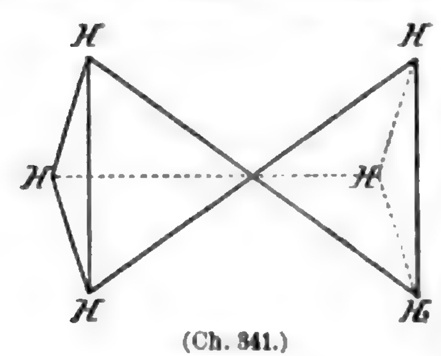
e) Inaktive Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sind gleichmolekulare Gemische der beiden Spiegelbild-Isomeren.

Diese Auffassung ist dadurch bestätigt worden, dass weitaus die meisten derartigen Verbindungen sich durch gewisse, später ausführlich zu besprechende Methoden in das eine oder andere, bisweilen auch in die beiden Isomeren spalten lassen, und dass alle analogen Versuche, bei Körpern ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom Drehungsvermögen zu erzeugen, ohne Ausnahme erfolglos geblieben sind.

Die Umkehrung des Satzes c), wonach die optische Aktivität einer drehenden Substanz bei allen denjenigen Derivaten erhalten bleiben sollte, bei welchem die Asymmetrieformel erhalten bleibt, gilt zwar in der Regel, aber doch nicht ohne Ausnahme. So sind zwar fast alle Salze, Ester, Amide u. s. w. der aktiven Milch-, Aepfel-, Wein- und Mandelsäuren ebenfalls aktiv, aber die aus ihnen durch Einführung von Halogen an Stelle von Hydroxyl entstehenden halogenisirten Säuren, z. B. α-Brompropionsäure, $CH_3 \cdot \mathit{C}HBr \cdot COOH$, Mono- und Dibrombernsteinsäure, $COOH \cdot \mathit{C}HBr \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $COOH \cdot \mathit{C}HBr \cdot \mathit{C}HBr \cdot COOH$, Phenylbromessigsäure, $C_6H_5 \cdot \mathit{C}HBr \cdot COOH$, sind trotz beibehaltener Asymmetrieformel bisher stets inaktiv erhalten worden. Derartige Erscheinungen haben die Frage angeregt, ob die blosse Verschiedenheit der vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen allein zur Erzeugung des Drehungsvermögens genüge, oder ob dasselbe nicht auch noch von anderen Faktoren, beispielsweise von der Natur dieser Radicale beeinflusst und allfällig auf Null reducirt werden könnte. Ein bestimmter Beweis in dem einen oder andern Sinne steht zur Zeit noch aus. Da indess bei anderen Verbindungen mit sehr geringer Verschiedenheit der Radicale und gerade auch beim Ersatz von Hydroxyl durch Halogene das Drehungsvermögen erhalten bleibt, z. B. beim aktiven Amyljodid, $CH_3\mathit{C}HJ(C_3H_7)$, oder bei dem aus Mannit, $CH_2OH) \cdot (\mathit{C}HOH)_4CH_2OH$, hervorgehenden krystallisirenden und stark aktiven Hexachlorhexan, $CH_2Cl \cdot (\mathit{C}HCl)_4 \cdot CH_2Cl$ (13), so genügt wahrscheinlich die blosse Verschiedenheit der vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen zur Erzeugung der Aktivität. Die obigen Ausnahmen sind danach wohl auf andere Weise, z. B. durch spontane Erzeugung eines inaktiven Gemisches (s. Abschnitt »Racemisirungserscheinungen«), zu erklären.

3. Theorie der Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Die bisherigen Entwicklungen sind zwar meist nur für Verbindungen mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom gegeben worden; sie gelten aber auch für alle Verbindungen mit beliebig vielen asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Nur treten in diesem Falle noch Complicationen hinzu, sowohl hinsichtlich der Zahl als auch hinsichtlich des Verhaltens und der Eigenschaften der optischen Isomeren.

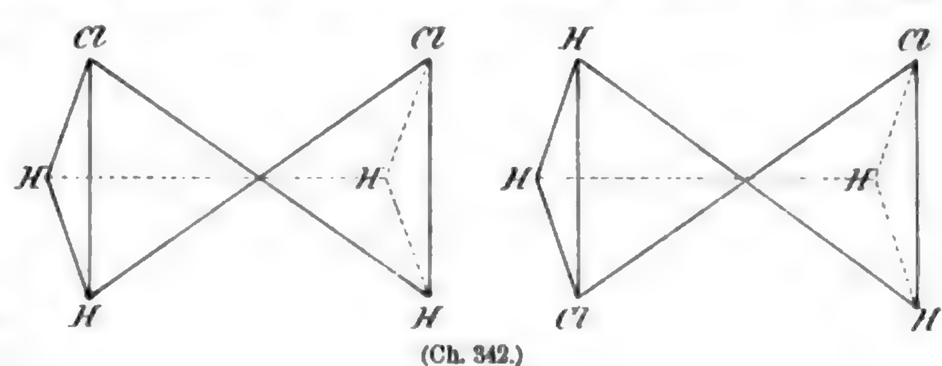


(Ch. 341.)

Für Körper mit zwei bezw. mehreren einfach gebundenen Kohlenstoffatomen ist indess zur Widerlegung eines allfälligen Einwandes zunächst noch folgendes zu bemerken: derartige Molekeln müssen nach der Tetraëdertheorie durch zwei bezw. mehrere mit einer Valenzeinheit, d. i. mit einer Ecke verbundene Tetraëder dargestellt werden, also z. B. das Aethan $H_3C - CH_3$ durch obige Configuration (Fig. 341).

Digitized by Google

Für gewisse Substitutionsprodukte des Aethans wären danach je nach der verschiedenen räumlichen Entfernung der Substituenten »räumliche Stellungsisomere« denkbar, also z. B. für das Aethylenchlorid ClH_2C-CH_2Cl mindestens zwei Configurationen (Fig. 342), welche durch Drehung der beiden Tetraëder um ihre Verbindungsachse aus einander hervorgehen könnten. Dasselbe würde natürlich im Princip auch für Körper mit zwei oder mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, also z. B. von der Formel Cabc — Cdef gelten können. Allein derartige räumliche Stellungsisomere würden sich nicht hinsichtlich der Activität oder Nichtactivität unterscheiden; es ist daher im vorliegenden Falle gleichgültig, ob diese Isomeren existiren oder nicht. Das Drehungsvermögen bezw. die optische Isomerie von Körpern mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen ist also nur von der Zahl und Beschaffenheit der asymmetrischen Complexe abhängig. Daher können die Erscheinungen der optischen Isomerie bei derartigen Verbindungen unabhängig von dem später zu behandelnden Problem der »freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome« entwickelt werden.



(Ch. 342.)

a) Zahl und Beschaffenheit der Isomeren.

Körper mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom Cabcd bestehen, wie bereits entwickelt, in den 2 optischen Isomeren, welche, wenn man das Drehungsvermögen des asymmetrischen Complexes durch A bezeichnet, wiedergegeben werden können durch die Symbole + A und — A.

Körper mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen von der allgemeinen Formel Cabc — Cdef besitzen die Gruppendrehungsvermögen A und B, welche beide entweder in der Rechts- oder in der Links-Configuration vorhanden sein können. Es sind daher 4 Combinationen bezw. vier optische Isomere möglich, entsprechend den Bezeichnungen

1. + A	2. + A	3. — A	4. — A
+ B	— B	+ B	— B.

Von denselben besitzen je zwei, nämlich 1 und 4, sowie 2 und 3 entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen, entsprechen also Verbindungen mit wirklicher Spiegelbild-Isomerie. Es können daher 1 und 4, sowie 2 und 3 mit einander inaktive Gemische geben, 1 oder 4 dagegen nicht mit 2 oder 3.

Körper mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen von der Strukturformel Cabc — Cde — Cfgh sind danach, wenn die drei »Gruppendrehungsvermögen« mit A, B und C bezeichnet werden, in $2^3 = 8$ Isomeren möglich:

1. + A	2. + A	3. + A	4. + A
+ B	+ B	— B	— B
+ C	— C	+ C	— C
5. — A	6. — A	7. — A	8. — A
+ B	+ B	— B	— B
+ C	— C	+ C	— C

Digitized by Google

von denen wiederum 1 und 8, 2 und 7, 3 und 6, 4 und 5 Verbindungen von entgegengesetzt gleichem Drehungsvermögen darstellen.

Körper mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen Cabc — Cde — Cfg — Chik sind demgemäss in $2^4 = 16$ Isomeren denkbar; die Symbole derselben sind mit Rücksicht auf eine spätere Entwicklung so angeordnet, dass diejenigen Gruppirungen über einander gesetzt sind, welche sich nur durch den Gegensatz zwischen »oben« und »unten«, oder genauer durch umgekehrte Reihenfolge der »Charakteristik« unterscheiden.

	1	2	3	4
A	+	+	—	—
B	+	—	+	—
C	+	—	+	—
D	+	+	—	—

11	12	13	14	15	16	
+	+	+	+	+	—	A
+	+	+	—	—	+	B
+	—	—	+	—	—	C
—	+	—	—	—	—	D
—	+	—	—	—	—	A
+	—	—	+	—	—	B
+	+	+	—	—	+	C
+	+	+	+	+	—	D
5	6	7	8	9	10	

Körper mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen lassen also im allgemeinen 2^n Isomere voraussehen, deren jedem ein Spiegelbild-Isomeres von entgegengesetzt gleichem Drehungsvermögen entspricht.

Zahl der optisch Isomeren von symmetrischer Strukturformel.

Bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, aber mit symmetrischer Strukturformel, wird die Zahl der optisch Isomeren dadurch geringer, dass bestimmte Configurationen identisch werden.

Körper mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen von der symmetrischen Strukturformel Cabc—Cabc besitzen in Folge der Gleichheit der an die asymmetrischen Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen gleiches absolutes Gruppendrehungsvermögen; es wird A = B, und man erhält, indem dadurch von den obigen 4 Isomeren mit asymmetrischer Strukturformel (s. pag. 179) die Configurationen 2 und 3 identisch werden, 3 Isomere von dem Drehungsvermögen

$$1.\ \begin{matrix}+A\\+A\end{matrix} = 2A \qquad 2.\ \begin{matrix}+A\\-A\end{matrix} = 0 \qquad 3.\ \begin{matrix}-A\\-A\end{matrix} = -2A.$$

Von denselben sind also zwei (1 und 3) aktive Spiegelbild-Isomere, während das dritte (2) der optischen Aktivität gänzlich ermangelt, obgleich es zwei asymmetrische Complexe enthält. Das Drehungsvermögen der ersten Gruppe wird durch das entgegengesetzt gleiche der zweiten Gruppe aufgehoben und auf Null reducirt. Ein derartiges Isomeres ist inaktiv durch intramolekulare Compensation, daher nicht in aktive Componenten spaltbar und von den durch extramolekulare Compensation inaktiven Gemischen zweier Spiegelbild-Isomeren (pag. 178) wohl zu unterscheiden. Es liegt hier der inaktive nicht spaltbare Typus vor, oder der sogen. neutrale Fall, welcher natürlich bei Körpern mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom nicht auftreten kann. In der That ist die früher gegen VAN'T HOFF-LE BEL's Theorie ins Feld geführte angebliche Existenz einer von der gewöhnlichen inaktiven Aepfelsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ verschiedenen, nicht spaltbaren Modification als irrig erkannt worden.

Digitized by Google

Dieselben Entwicklungen gelten für Körper mit zwei indirekt verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, also von der Strukturformel Cabc — $(Cd_2)_n$ — Cabc. Körper mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen können auch bei möglichst symmetrischer Formel Cabc — Cef — Cabc in Bezug auf den mittelständigen Complex nicht streng symmetrisch sein. In Folge dessen treten hier eigenartige, in der That auch beobachtete Verhältnisse auf: Setzt man in den Formeln der 8 Isomeren mit asymmetrischer Struktur (s. pag. 179)

A	1. +	2. +	3. +	4. +
B	+	+	—	—
C	+	—	+	—

A	5. —	6. —	7. —	8. —
B	+	+	—	—
C	+	—	+	—

für A = C, so wird 2 = 5 und 4 = 7, weil der Gegensatz zwischen »oben und unten« verschwindet; ausserdem aber auch 1 = 3 und 6 = 8, weil durch die optische Gleichartigkeit der beiden endständigen Complexe der mittelständige seine Asymmetrie verliert, also nicht mehr mit + und — Gruppirung auftreten kann. Es bleiben also nur die vier Isomeren übrig

+	+	+	—
0	—	+	0
+	—	—	—

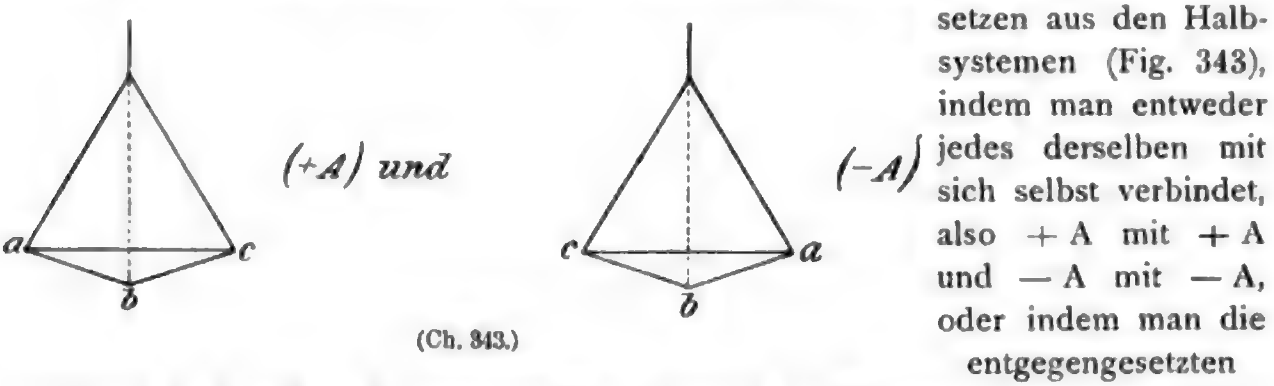
von denen das erste und letzte aktive Spiegelbild-Isomere darstellen, während die beiden mittleren inaktiv, aber mit ihren Spiegelbildern identisch sind.

Körper mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen und symmetrischer Strukturformel Cabc — Cde — Cde — Cabc sind in 10 Isomeren denkbar; denn alsdann werden von den $2^4 = 16$ Isomeren mit asymmetrischer Struktur, sobald A = D, und B = C wird, die in der Tabelle auf pag. 180 übereinander stehenden Symbole 5—10 identisch mit den Symbolen 11—16. Von diesen zehn Isomeren sind No. 7 und 8 inaktiv durch intramolekulare Compensation, also nicht spaltbar, während 1 und 4, 2 und 3, 5 und 9, 6 und 10 als Spiegelbild-Isomere in gleichmolekularen Mengen auch inaktive, aber spaltbare Körper bilden können. Die auf pag. 180 gegebene Anordnung lässt auch erkennen, dass Körper mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen, aber von symmetrischer Struktur, in $2^{\frac{n}{2}} + \frac{2^n - 2^{\frac{n}{2}}}{2}$ Isomeren bestehen können.

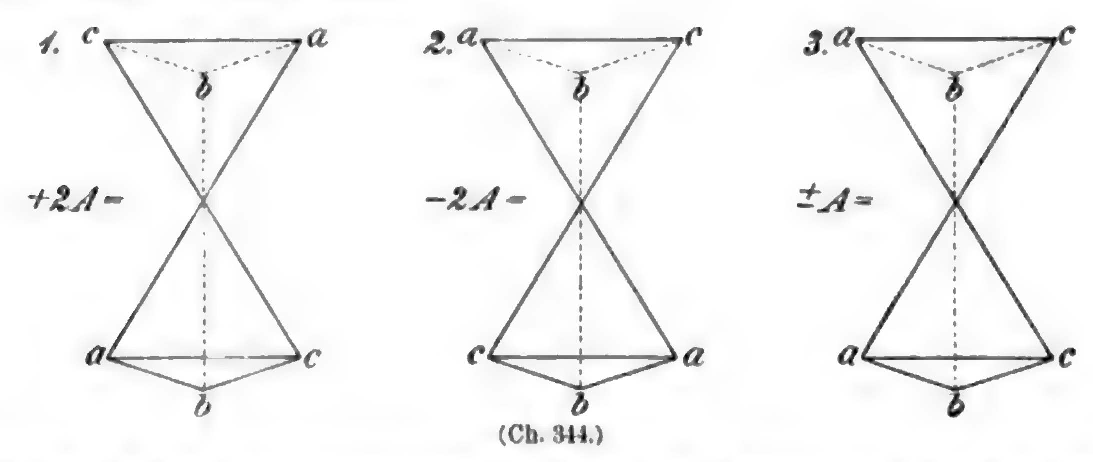
b) Die Veranschaulichung der Configuration von optischen Isomeren direkt durch räumliche Modelle geschieht am besten folgendermaassen (14): die vier Kohlenstoffvalenzen werden durch vier nach den Ecken eines regulären Tetraëders hin gerichtete und in dessen Mittelpunkt verbundene Kautschukröhren, die an die Valenzen gebundenen Gruppen durch verschiedenfarbige Kugeln dargestellt, welche vermittelst Stiften in die Röhren eingesetzt werden; hierdurch werden die gegenseitigen Beziehungen auch complicirter Isomeren direkt sehr anschaulich wiedergegeben. Die indirekte Veranschaulichung dieser räumlichen Verhältnisse auf der Ebene des Papieres bietet wegen des darzustellenden Gegensatzes zwischen rechts und links, oben und unten, vorn und hinten gewisse Schwierigkeiten; zwar nicht für die auf pag. 175 bereits enthaltenen Configurationen der Moleküle Cabcd, wohl aber schon für die einfachsten

Digitized by Google

Configurationen mit zwei asymmetrischen Complexen, also der Moleküle Cabc—Cabc. Ein derartiges System mit seinen drei Configurationen lässt sich zusammensetzen aus den Halbsystemen (Fig. 343), indem man entweder jedes derselben mit sich selbst verbindet, also + A mit + A und — A mit — A, oder indem man die entgegengesetzten Complexe + A und — A zusammenfügt. Danach erhält man folgende perspektivische Ansicht der drei Isomeren:



(Ch. 343.)



(Ch. 344.)

wobei man sich zu vergegenwärtigen hat, dass die Reihenfolge der Gruppen abc und cba als rechts- bezw. linksläufige Anordnung in den oberen Tetraëdern scheinbar umgekehrt worden ist, so dass z. B. gerade die Configuration der dritten Formel mit scheinbar gleichläufiger Reihenfolge in Wirklichkeit zwei gegenläufige Einzelsysteme darstellt, also der inaktiven Form ± A entspricht. Das Umgekehrte gilt natürlich für die ersten beiden Formeln.

Derartige perspektivische Formeln werden indess zweckmässiger in Projektionsformeln umgewandelt (15), indem man die ausserhalb der Papierebene zu denkenden Gruppen in diese Ebene projicirt. So erhält man für die drei Stereoisomeren Cabc — Cabc die einfacheren Symbole:

```
      b              b              b
      |              |              |
  c — C — a      a — C — c      a — C — c
      |              |              |
  a — C — c      c — C — a      a — C — c
      |              |              |
      b              b              b

    + 2A           — 2A            ± A
```

Durch analoge Symbole lassen sich auch die Configurationen complicirterer Molekeln veranschaulichen; derartige Projektionsformeln sollen daher in folgendem fast ausschliesslich angewandt werden.

c) Uebersicht über die wichtigsten bekannten Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Die wirklich beobachteten Isomerien sind mit den der Theorie nach möglichen Fällen in völliger Uebereinstimmung; selbstverständlich ist die Zahl der

Digitized by Google

ersteren bei complicirteren Verbindungen vorläufig meist noch geringer, als die der letzteren; in keinem Falle aber wird sie überschritten. Körper mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen und symmetrischer Struktur repräsentiren sich in dem klassischen Beispiel der isomeren Weinsäuren: COOH — *C*H(OH) — *C*H(OH) — COOH: Man kennt Rechts-, Links- und Inaktive Weinsäure als Verbindungen von einfachem Molekulargewicht; ausserdem die aus Rechts- und Linksweinsäure zusammengesetzte Traubensäure von doppeltem Molekulargewicht. Rechts- und Linksweinsäure sind optische Spiegelbilder mit Krystall-Enantiomorphismus; Mesoweinsäure und Traubensäure sind optisch inaktiv und ohne Krystall-Enantiomorphismus; diese ist spaltbar, jene ist nicht spaltbar, entsprechend den Configurationsformeln:

```
      COOH               COOH            COOH
       |                  |               |
 HO — C — H          H — C — OH      H — C — OH
       |                  |               |
  H — C — OH        HO — C — H       H — C — OH
       |                  |               |
      COOH               COOH            COOH
```

Rechts-Weinsäure — Links-Weinsäure: Traubensäure; Inaktive Weinsäure (Mesoweinsäure)

Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich auch bei der nur synthetisch erhaltenen Dimethylweinsäure COOH·*C*(OH)CH_3 — *C*(OH)CH_3·COOH (16). Von anderen hierher gehörigen Verbindungen sind namentlich zu erwähnen zahlreiche symmetrisch substituirte, besonders dialkylirte Bernsteinsäuren, Glutarsäuren, Adipinsäuren und Pimelinsäuren von den Strukturformeln:

$$\begin{matrix}COOH\\R\end{matrix}\!>\!CH - CH\!<\!\begin{matrix}COOH\\R\end{matrix}$$

bezw.

$$\begin{matrix}COOH\\R\end{matrix}\!>\!CH - (CH_2)_n - CH\!<\!\begin{matrix}COOH\\R\end{matrix} .$$

Körper mit zwei strukturell verschiedenen asymmetrischen Atomcomplexen sind die Borneole (17)

```
      H     C3H7
        >C<
   H2C       CH2
    |         |
   HC        CH(OH)
      \\    /
        CCH3
```

Dieselben existiren, gemäss der Entwicklung auf pag. 179, in der That in vier Isomeren, als sogen. rechts-stabiles, rechts-labiles, links-stabiles und links-labiles Borneol, von denen je zwei als wirkliche Spiegelbild-Isomere sich nach Art der Bildung der Traubensäure zu inaktiven Doppelmolekeln vereinigen können. Auch bei einigen ihrer Derivate, z. B. bei den Bornylurethanen, kehren diese Verhältnisse wieder. Andere hierher gehörige Beispiele sind noch nicht ganz vollständig: Von den Alkaloïden der Belladonna kennt man die beiden entgegengesetzt aktiven Atropine, deren traubensäure-ähnliche Verbindung das gewöhnliche inaktive Atropin ist, ausserdem aber auch das struktur-identische, optisch verschiedene Hyoscyamin, vorläufig freilich nur in der Links-Modifikation, so dass das vierte Isomere in Form des Rechts-Hyoscyamins noch darzustellen bleibt. Man könnte endlich hierher rechnen die durch direkte Vereinigung einer aktiven

Digitized by Google

(+ oder —) Säure mit einer aktiven (+ oder —) Base oder einem aktiven Alkohol entstehenden Salze oder Ester; also:

1. (+ Säure + Alkohol). 2. (+ Säure — Alkohol).
3. (— Säure + Alkohol). 4. (— Säure — Alkohol).

Körper mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen und symmetrischer Struktur sind die fünfwerthigen Alkohole Arabit und Xylit $CH_2(OH) \cdot CHOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ und die zugehörigen Trioxyglutarsäuren, $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (19), bei welch' letzteren die auf pag. 181 entwickelten merkwürdigen Isomerieverhältnisse in der That sämmtlich beobachtet worden sind. Asymmetrische Strukturformel besitzen die strukturidentischen Pentosen Arabinose, Xylose und Ribose, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$. Dieselben sind sämmtlich, wenigstens in Form von Derivaten, aktiv, besitzen aber nicht entgegengesetzt gleiche Drehungsvermögen, so dass unter Hinzuzählung ihrer allerdings noch unbekannten Spiegelbilder von den acht möglichen Isomeren wenigstens sechs, wenn auch indirekt, nachgewiesen sind. Ferner gehören hierher die Ketosen der Formel $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$, z. B. der Fruchtzucker.

Körper mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind wegen ihrer Beziehung zum Traubenzucker und seinen Verwandten von besonderem Interesse. Optische Isomere von symmetrischer Struktur liegen vor in den sechswerthigen Alkoholen, $CH_2(OH)-(CH \cdot OH)_4-CH_2OH$ und den Zuckersäuren oder vielmehr Tetraoxyadipinsäuren, $COOH-(CH \cdot OH)_4-COOH$. Von den ersteren sind bekannt *r*- (oder gewöhnlicher) und *l*-Mannit, *r*- und *l*-Sorbit und der inaktive unspaltbare Dulcit (19a); von den letzteren kennt man gewöhnliche und sogen. Manno-Zuckersäure, beide als *r*- und *l*-Formen, Isozuckersäure, Schleimsäure, Alloschleimsäure und Taloschleimsäure, also von den 10 möglichen bereits 8 Isomere. Optische Isomere von asymmetrischer Struktur bilden die Aldosen, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$, also Traubenzucker oder Glucose, Mannose, Gulose u. a. mit ihren grösstentheils bekannten *r*- und *l*-Formen. Auf dieselben wird später zurückgekommen werden.

4. Bildung asymmetrischer, bezw. aktiver Verbindungen.

a) Synthese asymmetrischer inaktiver Gemenge*) aus symmetrischen Verbindungen.

Wie bereits früher bemerkt, ist nicht jede Verbindung mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen ohne weiteres aktiv, sondern häufig als gleichmolekulares Gemisch der Spiegelbild-Isomeren inaktiv. Dies gilt ohne Ausnahme für die nach den üblichen rein chemischen Methoden synthetisch erhaltenen Produkte; direkt aktiv sind nur solche Verbindungen, welche ausserhalb des Laboratoriums erzeugt, d. i. durch den lebenden Organismus hindurchgegangen sind — woraus die irrthümliche, später zu widerlegende Meinung entstand, dass das Drehungsvermögen nur unter dem Einflusse der »Lebenskraft« erzeugt werden könne.

Dass durch Ueberführung eines symmetrischen Körpers in einen unsymmetrischen, gleichviel, ob dies durch Substitution oder durch Addition geschieht, stets gleichmolekulare Mengen der optischen Isomeren gebildet werden müssen, lässt sich nach LE BEL (20) folgendermaassen darthun: Wird eine symmetrische Molekel $Cabc_2$ durch Substitution von c durch d asymmetrisch, wird also z. B. Propionsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, zu Milchsäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, so

*) Vergl. hierzu pag. 187, 5. a).

Digitized by Google

haben die beiden gleichen Radikale c_2 bezw. H_2, da sie zur Symmetrieebene der Molekel in gleicher absoluter Lage sich befinden, auch absolut gleiche Chancen, substituirt zu werden. Der Vorgang würde sich also bei einer einzigen Molekel mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf der einen wie auf der andern Seite der molekularen Symmetrieebene unter Zerstörung derselben vollziehen. Spielt es sich nun, wie dies bei jeder chemischen Reaction geschieht, an einer sehr (bezw. unendlich) grossen Zahl von Molekeln ab, wächst also die Zahl der gebildeten asymmetrischen Molekeln über jede bestimmbare Grenze hinaus, so strebt ihr gegenseitiges Verhältniss der Einheit zu, d. i. es werden *r* und *l* ausgebildete Molekeln in gleicher Zahl entstehen.

Das gleiche gilt natürlich auch für Additionsvorgänge, also z. B. für den Process

$$C_2H_5 \cdot CH : CH_2 + HI = C_2H_5 \cdot \mathit{C}HI - CH_3,$$

wobei sich die die Asymmetrie hervorbringenden Jodatome gleichmässig auf beiden Seiten der Symmetrieebene anlagern und daher gleiche Mengen der beiden asymmetrischen Spiegelbild-Molekeln erzeugen müssen.

b) Spaltung inaktiver Gemenge in ihre optischen Isomeren.

Diese Umkehrung des soeben besprochenen Vorganges kann aus denselben Gründen auf rein chemischem Wege ebenso wenig durchgeführt werden: das Gemisch der beiden Spiegelbild-Isomeren muss wegen seiner Identität in chemischer Hinsicht durch jeden chemischen Einfluss gleichartig verändert bezw. zerstört werden. Inaktive Gemenge können nur getrennt werden

α) durch Wirkung von Organismen, besonders von Mikroorganismen,

β) durch bereits aktive Verbindungen,

γ) durch spontane Spaltung in Form enantiomorpher Krystalle.

Diese drei bereits von Pasteur angewandten Methoden sind von da ab mit grossem Erfolge kultivirt worden, so dass gegenwärtig die Mehrzahl der synthetischen inaktiven Gemische in aktive Verbindungen übergeführt und damit die allgemeine Spaltbarkeit derselben im Princip erwiesen worden ist. Es ist deshalb für die Theorie auch umgekehrt von Bedeutung, dass es trotz besonders angestellter Versuche nie gelungen ist, auch nur eine einzige Verbindung ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom aktiv zu machen.

α) Spaltung inaktiver Gemenge durch Organismen.

Diese rein physiologische Methode schien die Meinung zu stützen, dass optisch aktive Substanzen nur als Produkte der Lebenskraft erzeugt werden. Wahrscheinlich hat jeder Organismus desshalb, weil er selbst asymmetrisch ist oder asymmetrische und aktive Verbindungen enthält, die Eigenschaft, diejenigen asymmetrisch-inaktiven Gemische, welche er bei seinem Lebensprocess konsumirt, umwandelt oder zerstört, ungleichmässig anzugreifen, so dass zuerst nur das eine Isomere verschwindet, das zweite aber entweder gar nicht oder erst nach dem Verschwinden des ersten reagirt, und daher in einer gewissen Phase intakt zurückbleibt. In diesem Sinne wirken vor allem einzellige Organismen (Spaltpilze), so dass die durch Gährung, Fäulniss u. s. w. erzeugten asymmetrischen Verbindungen fast durchweg in einem bestimmten Sinne Drehungsvermögen besitzen. Die künstlichen Spaltungen sind namentlich von le Bel (21) in grosser Zahl ausgeführt worden.

Beispiele. Der mit besonders gutem Erfolge angewandte Schimmelpilz *(Penecillium glaucum)* (22) konsumirt in der aus *r*- und *l*-Weinsäure zusammengesetzten inaktiven Traubensäure, in dem synthetischen und daher inaktiven

Digitized by Google

sekundären Amylalkohol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$, im Propylenglycol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$, in der Glycerinsäure, $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ u. a. die Rechts-Isomeren, bewirkt also durch Zurücklassung der Links-Isomeren Linksdrehung; umgekehrt verfährt er mit inaktivem primären Amylalkohol, $CH_3(C_2H_5) \cdot CHCH_2OH$, inaktiver Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, inaktiver Milchsäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ u. a., wo er durch Zerstörung der Linksformen die Rechtsmodifikationen zu isoliren gestattet. Auf inaktive Gemische wirken verschiedene Mikroorganismen häufig auch verschieden, so dass je nach der Wahl derselben entweder die Rechts- oder die Linksmodifikation erhalten werden kann: inaktive Mandelsäure, welche durch *Penecillium glaucum* die Rechtssäure giebt, liefert durch *Saccharomyces ellipsoïdeus* die Linkssäure; das bis vor kurzem fehlende optische Isomere der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure, die Linksmilchsäure ist durch einen neu entdeckten Spaltpilz aus Rohrzucker erhalten worden (23). — Dass von den complicirteren mehrzelligen Organismen die Pflanzen bei weiterer Verarbeitung ihrer synthetisch gebildeten organischen Verbindungen meist ebenso verfahren, zeigt die grosse Zahl der in der Regel aktiven Reserve- bezw. Nährstoffe (Zuckerarten, Stärke, Terpene, Alkaloïde, Eiweisskörper). Der thierische Körper ist gemäss seiner vorwiegend analytischen Thätigkeit zur Bildung aktiver Stoffe weniger geeignet, wirkt aber doch auch in einigen Fällen ähnlich, indem er künstlich zugeführte inaktive Stoffe in Form aktiv gewordener Derivate ausscheidet.

Die Anwendbarkeit dieser Spaltungsmethode wird nur dadurch nicht selten beschränkt, dass manche Substanzen an sich den Lebensprocess der spaltend wirkenden Organismen hemmen bezw. aufheben; aber gerade diese einzige Beschränkung gestattet umgekehrt den Satz auszusprechen, dass, wenn die Cultur eines Organismus auf einer Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom überhaupt gelingt, dadurch stets auch das Drehungsvermögen erzeugt wird.

β) Die Spaltung inaktiver Gemische durch bereits aktive Verbindungen

beruht darauf, dass inaktive Säuren mit aktiven Basen, bezw. aktive Basen mit inaktiven Säuren zu Salzen von verschiedenen Eigenschaften und besonders von verschiedener Löslichkeit zusammentreten (vergl. pag. 184), die dann durch fractionirte Krystallisation getrennt werden können und nunmehr durch Zersetzung die beiden aktiven Componenten des ursprünglich inaktiven Gemisches liefern. Beispiel: Traubensäure, synthetische inaktive Aepfelsäure und Phenylbrommilchsäure, $C_6H_5CH(OH) \cdot CHBr \cdot COOH$, werden durch aktives Cinchonin, inaktive Tropasäure, $C_6H_5 \cdot CH{<}{}^{COOH}_{CH_2OH}$, durch Chinin, Zimmtsäuredibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$ (25) und verschiedene inaktive Säuren der Zuckergruppe durch Strychnin in ihre *r*- und *l*-Formen zerlegt; inaktives synthetisches Coniin und verwandte Alkylpiperidine sowie Tetrahydro-β-Naphtylamin werden analog durch *r*-Weinsäure gespalten, wobei die Ausscheidung der *r*- bezw. *l*-Salze häufig durch Einsäen eines Krystallsplitterchens befördert wird.

γ) Spontane Spaltung inaktiver Gemische durch direkte Krystallisation der beiden enantiomorphen Formen

tritt nur in den seltensten Fällen ein; so bei der Spaltung der Traubensäure vermittelst ihres Natrium-Ammoniumsalzes nach PASTEUR; dieses Salz zerfällt in

Digitized by Google

Lösung unter gewissen Bedingungen in die durch rechts bezw. links ausgebildete Sphenoïdflächen enantiomorphen Spiegelbildkrystalle des *r*- bezw. *l*-Tartrats. Noch einfacher verhält sich das inaktive Asparagin aus Fumar- und Maleïnsäureäther (26), $COOH - CH(NH_2) - CH_2 - CO \cdot NH_2$, welches überhaupt nie anders als in den beiden enantiomorphen Formen auskrystallisirt. Durch diese Methode wurde auch das Problem der direkten Synthese optisch aktiver Verbindungen aus symmetrischen inaktiven Substanzen einfachster Art, ohne Vermittelung eines Organismus, gelöst: die aus Aethylen durch Vermittlung von Aethylenbromid, Aethylencyanid, Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure entstandene Dioxybernsteinsäure ist als ein Gemenge von Traubensäure und Mesoweinsäure erkannt worden (27).

5. Rückbildung inaktiver Verbindungen aus aktiven Substanzen.

a) Ohne Configurationsänderung. Racemisirungs-Erscheinungen.

Die zuletzt erwähnte direkte Trennungsmethode der optischen Isomeren scheitert in den meisten Fällen daran, dass enantiomorphe Molekeln in der Regel umgekehrt eine gewisse Neigung zu gegenseitiger Verbindung besitzen, ähnlich wie enantiomorphe circular polarisirende Krystalle gern in symmetrischer Verwachsung auftreten (28). Dass gleichmolekulare Mengen der zwei Spiegelbild-Isomeren durch einfaches Vermischen, bezw. Auflösen inaktiv werden, ist selbstverständlich. Allein man hat die so gebildete inaktive Form bisweilen nicht als ein blosses »Gemisch«, sondern als eine bestimmte, wenn auch lockere Verbindung beider Spiegelbild-Molekeln aufzufassen. Diese Vereinigung wird, da sie zuerst bei der Traubensäure = *acide racémique* beobachtet worden ist, als Racemisirung, die betr. traubensäure-ähnlichen Produkte werden als racemische Formen bezeichnet. Dass die Traubensäure wirklich eine wenn auch locker zusammengehaltene Doppelmolekel von *r*- und *l*-Weinsäure darstellt, ergiebt sich daraus, dass sie schwerer löslich ist als ihre Componenten und dass sie aus ihnen unter allerdings geringer Wärmeentwicklung (+ 4·41 Cal.) entsteht. In wässriger Lösung ist sie freilich grösstentheils in ihre Componenten gespalten und zwar, gemäss der Erwartung, in verdünnteren Lösungen in höherem Grade als in concentrirteren. Dies ist thermisch (29), kryoskopisch (30), volumchemisch (31) und elektrisch (32) nachgewiesen worden.

Aehnlich verhalten sich die Salze und Ester der Traubensäure (33), sowie von anderen racemischen Verbindungen die Fenchone (34), und besonders in thermischer Hinsicht die Inosite.

Die Bildung und Existenz einer racemischen Verbindung ist an bestimmte Temperaturgrenzen gebunden (35) und zwar auch in festem Zustande (36). So entsteht z. B. nur oberhalb der »Umwandlungstemperatur« von 28° aus *r*- und *l*-Natrium-Ammoniumtartrat das Racemat, während unterhalb dieser Temperatur der umgekehrte Vorgang stattfindet. Racemische Verbindungen verhalten sich also ähnlich wie krystallwasserhaltige Salze und besonders wie Doppelsalze zu den beiden Componenten, indem Entstehung und Spaltung der »molekularen« Verbindung an bestimmte Bedingungen, namentlich der Temperatur, gebunden sind (37).

Daher ist es wohl auch nur auf Unkenntniss der specifischen Umwandlungsbedingungen zurückzuführen, dass die Spiegelbild-Isomeren der Asparagine, des Glutaminsäure-Chlorhydrates, sowie gewisser Laktone von Zuckersäuren (38) bisher

Digitized by Google

nicht racemisirt werden konnten, sondern stets getrennt neben einander aus krystallisiren. Das Umgekehrte scheint bei andern Verbindungen einzutreten, welche als synthetisch erhaltene Formen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen wahrscheinlich racemisch sind, aber bisher noch nicht gespalten werden konnten. Hierher dürften namentlich gewisse »Modificationen« der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren gehören, welche in mancher Hinsicht an die Traubensäure (Dioxybernsteinsäure) erinnern, aber bisher allen Versuchen zur Isolirung der enantiomorphen Molekeln widerstanden haben (vergl. pag. 185).

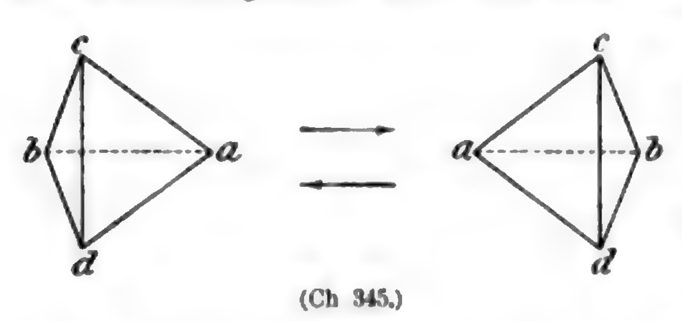
b) Bildung inaktiver Verbindungen aus aktiven Substanzen unter Configurationsänderung durch Wärme.

Jede aktive Substanz lässt sich innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls unter Verlust des Drehungsvermögens in das inaktive Gemisch bezw. die racemische Verbindung der beiden Spiegelbild-Isomeren überführen, während das umgekehrte nie stattfindet. Es wird also die Hälfte der Molekeln in die entgegengesetzte Configuration verwandelt.

Dass dieser Process, wenn er einmal eintritt, zu einem derartigen Zustand führen muss, ergiebt sich bereits aus der gleichen absoluten Stabilität der beiden Configurationen. Dieselben werden danach durch gleiche Bedingungen gleichartig verändert, so dass das in Umwandlung begriffene System dann im Gleichgewichte sein muss, wenn gleich viel Molekeln beider optischer Isomeren gebildet sind. Der strenge Beweis kann auf thermodynamischer Grundlage ebenfalls geführt werden (39).

Beispiele: *r*-Weinsäure liefert zwischen 165 und 175° inaktive Mesoweinsäure und Traubensäure; die aktiven Mandelsäuren und die aktive Asparaginsäure werden gegen 180° inaktiv; aktiver Amylalkohol verliert durch Erwärmen mit Natron, aktives Leucin und Tyrosin durch Erhitzen mit Baryt das Drehungsvermögen u. s. w.

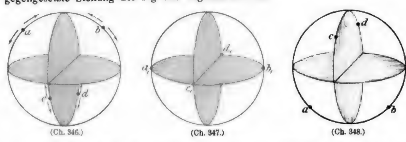
Die wirkliche Erklärung dieser an sich plausiblen Vorgänge stösst auf grosse Schwierigkeiten, wenn man sich streng an strukturchemische Vorstellungen hält. Beim Uebergange der einen in die andere Configuration (Fig. 345) müssten sich mindestens zwei Gruppen (z. B. c und d) von den Kohlenstoffvalenzen loslösen und im umgekehrten Sinne wieder anlagern, wenn man nicht gar eine Vertauschung der einzelnen Valenzeinheiten annehmen wollte. Derartige Schwierigkeiten dürften jedoch nur in den geläufigen Vorstellungen über die Natur der Valenz (s. Einleitung) zu suchen sein, und werden grösstentheils vermieden, wenn man sich von der Annahme besonderer Valenzeinheiten als gerichteter Kräfte gemäss den Entwicklungen von A. WERNER (40) frei macht. Danach sieht man von der Ursache der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms vorläufig ab, wobei hervorgehoben werde, dass diese Thatsache ja auch durch die Annahme von vier Valenzeinheiten nach der Valenz- und Strukturlehre ebenso wenig erklärt, sondern nur durch ein Wort umschrieben wird; man betrachtet die Affinität als eine von dem der Einfachheit halber kugelförmig gedachten Atom gleichmässig nach seiner Oberfläche wirkende anziehende Kraft. Alsdann werden die vier an den Kohlenstoff gebundenen Radikale deshalb in die Ecken eines Tetraëders,



(Ch 345.)

Digitized by Google

in die »Valenzorte«, zu liegen kommen, weil in dieser Lage der grösste Affinitätsaustausch zwischen den betr. Atomen stattfindet (Fig. 346). Die allgemein angenommenen intramolekularen Bewegungen der Atome erscheinen danach als periodische, pendelartige Schwingungen derselben um den Valenzort, welche natürlich durch die Temperatur oder andere äussere Einflüsse gesteigert werden. Nimmt man nun von den vielen möglichen Schwingungsformen der Atome a, b, c, d die einfachste an, also die in zwei durch die Pfeile angedeuteten, zu einander senkrechten Ebenen, so werden sich die vier Atome bei gesteigerter Intensität der Bewegung in einem Augenblicke auch einmal in der Stellung $a_1 b_1 c_1 d_1$ auf Fig. 347, also in einer Ebene befinden. Von dort aus aber werden sie sich ebenso leicht als in ihre ursprüngliche Stellung der Fig. 346, auch in die entgegengesetzte Stellung der Fig. 348 begeben können.



(Ch. 346.) (Ch. 347.) (Ch. 348.)

Hiermit sind aber die obigen Umwandlungsbedingungen erfüllt: wenn die Hälfte der aktiven Molekeln in diesem Sinne verändert ist, muss Gleichgewicht eintreten, indem ebenso viele Rechtsmolekeln als Linksmolekeln in die entgegengesetzte Configuration übergehen; mit anderen Worten: der ursprünglich aktive Körper ist inaktiv geworden.

Die spontane Umwandlung aktiver Substanzen in inaktive liegt wahrscheinlich in den auf pag. 178 erwähnten Fällen vor, wonach gewisse Umwandlungsprodukte aktiver Körper trotz Erhaltung der molekularen Asymmetrie bisher stets nur inaktiv auftreten und ebenso wenig nach den erwähnten Spaltungsmethoden aktiv gemacht werden konnten. Ihre Racemisirung vollzieht sich danach, sei es in Folge ihres Bildungsprocesses, sei es in Folge ihrer specifischen Constitution, freiwillig. Diese spontane Racemisirung ist z. B. für die aus den aktiven Aepfelsäuren, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, entstehende inaktive und bisher nicht spaltbare Brombernsteinsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, deshalb anzunehmen, weil die aus ihr zurückgebildete Oxysäure ebenfalls inaktiv, aber in *r*- und *l*-Aepfelsäure spaltbar ist.

6. Besondere Erscheinungen bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

a) Allgemeine Eigenschaften derselben.

Wie bereits oben bemerkt, ist nur zwischen solchen optischen Isomeren Gleichheit aller übrigen Eigenschaften mit Ausnahme des Drehungsvermögens vorhanden, welche vollkommen wie Bild und Spiegelbild configurirt sind. (Wahre Spiegelbild-Isomerie.) Dies ist nothwendig der Fall bei allen Verbindungen mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom, nicht aber bei solchen mit mehreren derartigen Complexen. Um als Beispiel wieder die Weinsäuren heran-

Digitized by Google

zuziehen, so sind von den drei Isomeren nur *r*- und *l*-Weinsäure, (+ 2A) und (— 2A), vollkommene Spiegelbilder mit den eben angeführten Eigenschaften. Für Mesoweinsäure (+ A — A) gilt dies nicht; ihre Molekel ist von denen der aktiven Isomeren nicht nur durch das Fehlen des molekularen Enantiomorphismus, sondern auch durch die gegenseitigen Entfernungen und Beziehungen der Gruppen verschieden (vergl. die Symbole auf pag. 182); sie unterscheidet sich daher von jenen nicht nur optisch bezw. krystallographisch, sondern besitzt auch im übrigen verschiedene physikalische und in gewisser Hinsicht auch verschiedene chemische Eigenschaften.

Dies gilt natürlich ganz allgemein: von den verschiedenen Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen besitzen stets je zwei entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen und Identität aller übrigen Eigenschaften, mit der Fähigkeit, sich zu einem dritten, inaktiven Körper zu racemisiren. Diese Isomeren werden dementsprechend mit einem einzigen Namen bezeichnet, und durch die Präfixe *r*, *l* und *i* (inaktive Form) unterschieden; z. B. *r*-Glucose (gewöhnlicher Traubenzucker), *l*-Glucose (Spiegelbild-Traubenzucker), *i*-Glucose (racemischer Traubenzucker). Die übrigen Isomeren weichen physikalisch und allfällig auch chemisch mehr oder minder von den ersteren und von einander ab; sie werden daher durch besondere Bezeichnungen unterschieden; z. B. die übrigen optischen Isomeren der *r*- und *l*-Glucose als *r*- und *l*-Mannose, *r*- und *l*-Gulose u. s. w.

Die Abhängigkeit gewisser Reaktionen von der Configuration lässt sich mehr oder minder deutlich auch durch die räumlichen Projectionsformeln der Stereoisomeren veranschaulichen; so z. B. der Umstand, dass von den zwei stereoisomeren Dimethyldioxyglutarsäuren, $\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}\!\!>\!COH - CH_2 - COH\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$, mit den Configurationen 1. und 2. nur die letztere ein Doppellakton (No. 3) zu bilden vermag:

$$1.\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HO - C - COOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HO - C - COOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HO - C - COOH \\ | \\ HCH \\ | \\ COOH - C - CH_3 \\ | \\ OH \end{matrix}$$

$$2.\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HO - C - COOH \\ | \\ HCH \\ | \\ COOH - C - OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad 3.\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ O - C - CO \\ | \quad | \quad | \\ | \;\; HCH \;\; | \\ | \quad | \quad | \\ CO - C - O \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Man ersieht daraus, dass nur bei der Configuration 2 die beiden Paare der mit einander reagirenden Gruppen (COOH und OH) in Nachbarstellung vorhanden sind, während bei der Configuration 1 nie mehr als ein einziges Paar in diese Stellung gelangen kann (40a).

Digitized by Google

b) Synthese von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

α) Aus inaktiven Gemischen.

Dieselbe führt natürlich gemäss den früheren Entwicklungen nothwendig auch hier zu inaktiven Substanzen, zugleich aber fast stets zu verschiedenen, direkt trennbaren strukturidentischen Verbindungen, deren Isomerie früher nicht erklärt werden konnte, aber der Theorie von der molekularen Asymmetrie völlig entspricht.

Führt man in ein inaktives Gemisch mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und dem Drehvermögen (+ A) und (— A) irgendwie ein anderes asymmetrisches Atom mit dem Drehvermögen (+ B) und (— B) ein, so werden zunächst vier Stereoisomere entstehen, nämlich: aus $+A \begin{cases} 1. & +A+B \\ 2. & +A-B \end{cases}$ und aus $-A \begin{cases} 3. & -A+B \\ 4. & -A-B \end{cases}$; von denen 1 und 4, sowie 2 und 3 sich zu inaktiven Doppelmolekeln racemisiren, $\begin{bmatrix} +A+B \\ -A-B \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} -A+B \\ +A-B \end{bmatrix}$. Diese letzteren müssen aber nach den obigen Entwicklungen von einander bereits äusserlich verschieden sein. Es entstehen also zwei verschiedene inaktive, aber wegen ihrer abweichenden Eigenschaften direkt trennbare Isomere.

Beispiele hierfür bieten die beiden aus inaktivem Kampher erhaltenen racemischen Borneole

```
 H     C3H7               H     C3H7
   >C<                      >C<
H2C     CH2              H2C     CH2
 |       |      + H2 =    |       |
HC      CO               HC      CH(OH)
   =C<                      =C<
   CH3                      CH3
```

die aus ungesättigten Säuren von asymmetrischer Strukturformel RCH=CHCOOH gebildeten Bromadditionsprodukte von der Formel R*C*HBr — *C*HBrCOOH (41), die durch zwei verschiedene Alkyle substituirten Bernsteinsäuren COOH*C*HR' — *C*HR''COOH (42), und die analogen Glutarsäuren, sowie die Glycole von asymmetrischer Struktur R'*C*H(OH) — *C*H(OH)R'' (43). Alle diese Produkte der direkten Synthese entstehen also in zwei Isomeren, welche racemisch sein müssen, obwohl sie mit Ausnahme der Borneole bisher noch nicht gespalten werden konnten.

Der obige allgemeine Fall vereinfacht sich auch hier, wenn die synthetisch erzeugten Substanzen mit zwei asymmetrischen Complexen eine symmetrische Strukturformel Cabc — Cabc besitzen. Wird zu dem inaktiven Complex (+ A) und (— A) derselbe Complex mit demselben Drehvermögen nochmals hinzugefügt, so giebt

$$+A \begin{cases} 1. & +A+A \\ 2. & +A-A \end{cases} \text{ und } -A \begin{cases} 3. & -A+A \\ 4. & -A-A \end{cases};$$

wobei 1 und 4 auch hier sich durch Racemisirung inaktiviren, 2 und 3 aber deshalb nicht, weil sie identisch und bereits intramolekular inaktiv sind: von den beiden direkt trennbaren Isomeren ist also nur das eine spaltbar, das andere aber nicht spaltbar. Als ein vorzügliches Beispiel dienen alle Synthesen der Weinsäuren: die synthetische Dioxybernsteinsäure ist, gleichviel ob aus Dibrombernsteinsäure oder aus Glyoxal unter Vermittelung ihres Nitrils erhalten, ein Ge-

Digitized by Google

misch von spaltbarer Traubensäure und nicht spaltbarer inaktiver Weinsäure. Die der Weinsäure formell nah verwandten symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, $COOH \cdot CHR - CHR \cdot COOH$, und Glutarsäuren, die Hydrobenzoïne als symmetrische Diphenylglycole, $C_6H_5 \cdot CH(OH) - CH(OH) \cdot C_6H_5$, dürften in ihren synthetisch erzeugten zwei Modificationen ebenfalls hierher gehören, trotzdem die Spaltung der racemischen Verbindungen auch hier, ähnlich wie oben, noch nicht hat gelingen wollen. Welches der beiden Isomeren intramolekular und welches extramolekular inaktiv ist, lässt sich nur aus Analogieerscheinungen mit einiger Wahrscheinlichkeit bestimmen: die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren z. B. besitzen also die Stereoformeln:

$$1.\quad \begin{array}{c} R \\ | \\ H - C - COOH \\ | \\ H - C - COOH \\ | \\ R \end{array} (i) \qquad 2.\quad \begin{array}{c} R \\ | \\ H - C - COOH \\ | \\ R - C - COOH \\ | \\ H \end{array} (r) \qquad 3.\quad \begin{array}{c} H \\ | \\ R - C - COOH \\ | \\ H - C - COOH \\ | \\ R \end{array} (l).$$

(2. und 3.: racemisirt)

Von den beiden synthetischen Isomeren besitzt nun stets das eine, die sogen. »Paraverbindung« einen höheren Schmelzpunkt und eine geringere Löslichkeit, als das andere, die sogen. »Antiverbindung«; ersteres erinnert also an die Traubensäure, dürfte daher die Molekularverbindung von 2 und 3 darstellen, während letzteres analog der inaktiven Weinsäure wohl nach 1 configurirt ist.

β) Synthese aus bereits aktiven Verbindungen.

Der obige Process wird am einfachsten, wenn in eine bereits aktive Verbindung neue asymmetrische Kohlenstoffatome eingeführt werden; dann verwandelt sie sich (+ A) durch einen hinzugekommenen asymmetrischen Complex ± B in die zwei Isomeren (+ A + B) und (+ A − B). Es entstehen also optische Isomere ohne Spiegelbild-Isomerie, und daher nicht racemisirbare, sondern direkt trennbare Verbindungen von verschiedenem Drehungsvermögen und verschiedenen Eigenschaften.

Beispiele hierfür sind ziemlich häufig: *r*-Kampher liefert zwei verschiedene Borneole, *l*-Kampher desgleichen; aus *r*- und *l*-Limonennitrosochlorid entstehen insgesammt vier stereoisomere Nitrolamine (44); ein und dieselbe aktive Aldose oder Ketose (Zuckerart) erzeugt je zwei optisch und physikalisch verschiedene kohlenstoffreichere Carbonsäuren, indem die vorher nicht asymmetrische Gruppe, z. B. $R' - CO - H$ durch Verwandlung in $R' - C(OH) \cdot COOH - H$ asymmetrisch wird; so giebt gewöhnliche oder *l*-Arabinose, $CH_2(OH) - [CH(OH)]_3 - CHO$, ein Gemisch zweier Säuren, welche unterschieden werden als

$$l\text{-Mannonsäure, } CH_2(OH) - [CH(OH)]_3\overset{+}{C}H\genfrac{}{}{0pt}{}{<OH}{<COOH},$$

$$\text{und } l\text{-Gluconsäure, } CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3\overset{-}{C}H\genfrac{}{}{0pt}{}{<OH}{<COOH}.$$

Da bei derartigen Processen die bereits vorhandene Asymmetrie auf die Configuration des neu gebildeten asymmetrischen Complexes bestimmend einwirken kann, so brauchen die beiden synthetischen Isomeren auch nicht in gleicher Menge aufzutreten; so entsteht z. B. bei der obigen Reaction aus Arabinose ganz vorwiegend *l*-Mannonsäure und nur ganz untergeordnet *l*-Gluconsäure (45), und ähnliches zeigt sich bei vielen anderen Synthesen in der Zuckergruppe.

Digitized by Google

Dass sich derartige Isomere ohne Spiegelbild-Configuration nicht nur physikalisch, sondern in gewisser Hinsicht auch chemisch verschieden verhalten, dafür liefern die eben erwähnten Säuren ebenfalls Belege, indem sich nur die *l*-Mannonsäure, nicht aber die *l*-Gluconsäure laktonisirt (vergl. auch pag. 188); dass derartige Isomere auch verschiedene Stabilität besitzen, zeigt sich am augenfälligsten bei

c) Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Derartige Körper streben zwar gleich denjenigen mit einem einzigen asymmetrischen Complex schliesslich auch einem inaktiven Gleichgewichtszustande zu, was nach WERNER's Anschauung ebenfalls ohne Annahme eines Platzwechsels der Gruppen erklärt werden kann; allein dies geschieht wegen der verschiedenen Configuration der einzelnen Complexe mit einer für jeden Complex verschiedenen Umwandlungsgeschwindigkeit. Verwandele sich z. B. in einem aktiven Körper mit 2 verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen (+ A + B) leichter + B in — B, als + A in — A, so wird zuerst unter Aenderung des Drehungsvermögens vorwiegend + A — B gebildet; und wenn + A sehr stabil, + B aber sehr labil ist, bezw. wenn die Umwandlungsbedingungen und Temperaturen beider sehr verschieden sind, so kann der Vorgang bei dieser Phase stehen bleiben. Dem letzteren Falle entspricht z. B. die Umwandlung von *r*-Borneol in *l*-Borneol durch Erhitzen, die von *l*-Menthol in *r*-Menthol durch Schwefelsäure (46) u. s. w. Umgekehrt sind die Configurationen der *l*-Mannonsäure und *l*-Gluconsäure von ungefähr gleicher Stabilität, da aus beiden durch Erhitzen mit Chinolin ein und dasselbe Gemisch entsteht. Auch inaktive Körper mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen verhalten sich ähnlich: Wie Traubensäure bei 165° Mesoweinsäure liefert, so gehen auch bie beiden inaktiven synthetischen Dimethylbernsteinsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure partiell in einander über; Antidiäthylbernsteinsäure verwandelt sich auf dieselbe Weise in Paradiäthylbernsteinsäure, und das umgekehrte geschieht beim direkten Erhitzen der letzteren (47). Durch chemische Veränderungen in stereoisomeren Molekeln werden derartige Umlagerungen besonders erleichtert; man vergleiche das Verhalten der Dimethylglutarsäuren bei ihrer Ueberführung in bromirte und hydroxylirte Derivate (40a).

7. Configurationsbestimmung optisch-isomerer Verbindungen.

Eine absolute Configurationsbestimmung würde die Lösung der Frage nach der wirklichen räumlichen Reihenfolge der Gruppen in einer asymmetrischen Molekel bedeuten; dieselbe zu beantworten, fehlt es gegenwärtig noch an jedem Anhaltspunkt. Die Bezeichnung der beiden Configurationen von der Formel Cabcd als *r* und *l* bezw. + und — Modification ist willkürlich und hat nur relative Bedeutung. Es kann sich daher zur Zeit nur um eine relative Configurationsbestimmung handeln, also darum, ob bei Körpern mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen die einzelnen Complexe in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne angeordnet sind.

Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen und symmetrischer Struktur gestatten eine unmittelbare Bestimmung der Configuration durch Bestimmung des Drehungsvermögens; in den beiden aktiven (*r*- und *l*-) Weinsäuren müssen die beiden asymmetrischen Complexe — *C*H(OH)·COOH in demselben Sinne, in der inaktiven unspaltbaren Weinsäure in entgegengesetztem Sinne configurirt sein.

Digitized by Google

Von complicirteren Verbindungen seien zugleich als besonders instruktive Beispiele nur diejenigen erwähnt, welche in direkter Beziehung zu der von E. FISCHER ausgeführten gleichzeitigen Synthese und Configurationsbestimmung des Traubenzuckers (47 a) stehen. Hierbei werde die auf pag. 182 eingeführte Bezeichnungsweise in Projektionsformeln zu Grunde gelegt.

Von Verbindungen mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind alsdann zu erwähnen die struktursymmetrischen Pentite $CH_2OH-(CH\cdot OH)_3-CH_2OH$; ihre vier Stereoisomeren (s. pag. 179) werden danach durch folgende Configurationsformeln wiedergegeben:

```
1.          CH₂OH            2.          CH₂OH
              |                            |
 +    H — C — OH             — HO — C — H
              |                            |
 0      HOCH                 0     HOCH
              |                            |
 + HO — C — H                —    H — C — OH
              |                            |
            CH₂OH                        CH₂OH

3.          CH₂OH            4.          CH₂OH
              |                            |
 +    H — C — OH             +    H — C — OH
              |                            |
 + HO — C — H                —    H — C — OH
              |                            |
 —    H — C — OH             —    H — C — OH
              |                            |
            CH₂OH                        CH₂OH
```

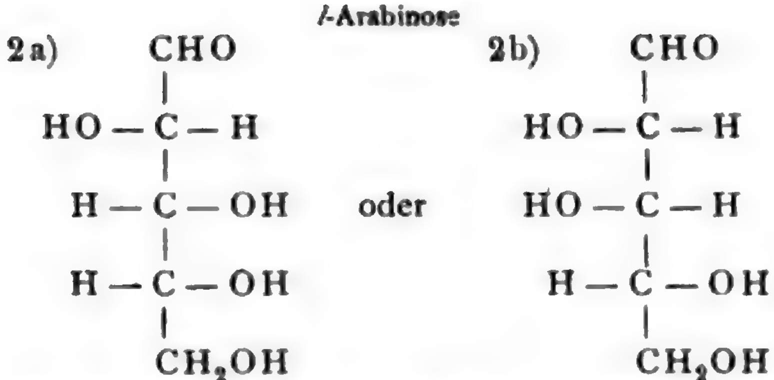
Von diesen Isomeren stellen also 1. und 2. aktive Formen und Spiegelbild-Isomere dar, während 3. und 4. inaktiv sind.

Der Arabit, das Reductionsprodukt der Arabinose (des Gummizuckers), ist aktiv; *r*- und *l*-Arabit entsprechen also den Formeln 1 und 2; der Xylit, das Reductionsprodukt der Xylose (des Holzzuckers), ist inaktiv, entspricht also der Formel 3 oder 4. Das gleiche gilt für deren Oxydationsprodukte, die Trioxyglutarsäuren, $COOH\cdot(CH\cdot OH)_3\cdot COOH$, von denen nicht nur die beiden aktiven, sondern auch die den beiden Configurationen 3 und 4 entsprechenden inaktiven isomeren bekannt sind. Die beiden eben erwähnten Muttersubstanzen der Pentite, Arabinose und Xylose, sind von asymmetrischer Struktur: $CH_2(OH)-(CHOH)_3-CHO$; dadurch wird ihr mittleres Kohlenstoffatom asymmetrisch configurirt; in Folge dessen besitzt *r*-Arabinose eine der folgenden (aus obiger Formel 1 abgeleiteten) Configurationen 1a) oder 1b) und die bisher einzig bekannte *l*-Arabinose eine der (aus obiger Formel 2 abgeleiteten) Configurationen 2a) oder 2b):

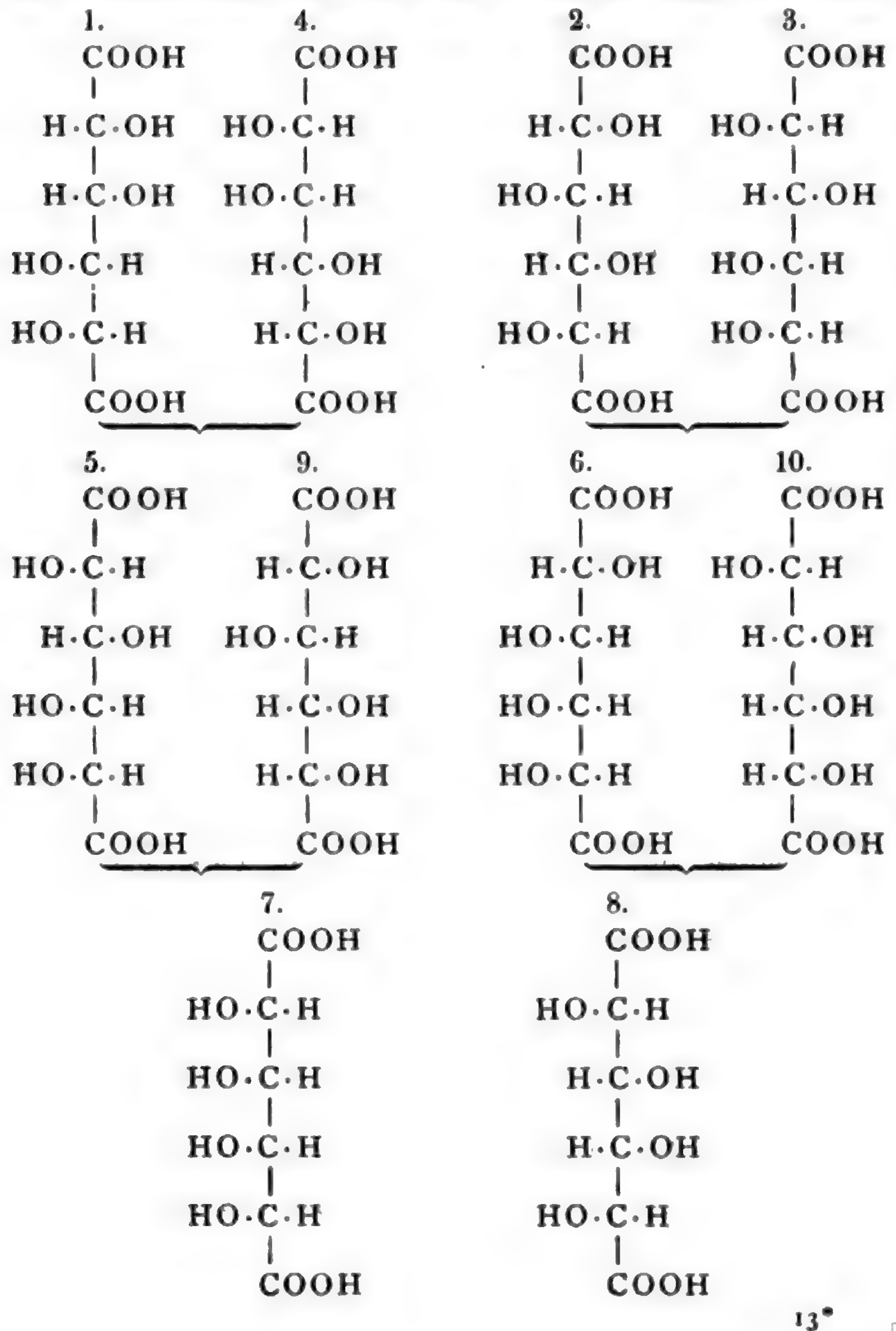
r-Arabinose

```
1a)      CHO                       1b)      CHO
          |                                  |
    H — C — OH                         H — C — OH
          |                                  |
  HO — C — H          oder             H — C — OH
          |                                  |
  HO — C — H                         HO — C — H
          |                                  |
        CH₂OH                              CH₂OH
```

l-Arabinose



Von den Körpern mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen und symmetrischer Struktur sind für die Configuration des Traubenzuckers am wichtigsten die Zuckersäuren oder Tetraoxyadipinsäuren, $COOH-(C\cdot HOH)_4-COOH$. Ihre 10 Stereoisomeren werden durch die folgenden Symbole veranschaulicht, wobei die Spiegelbild-Isomeren neben einander gestellt und durch Klammern verbunden, die Formeln selbst aber nach dem Schema auf pag. 180 nummerirt sind.



Hiernach sind also 1 und 4, 2 und 3, 5 und 9, 6 und 10 aktive Spiegelbild-Isomere, dagegen 7 und 8 ähnlich der inaktiven Weinsäure durch intramolekulare Compensation inaktiv.

Die durch Oxydation des Traubenzuckers, $CH_2OH - (CH \cdot OH)_4 - CHO$ entstehende Zuckersäure ist aktiv und zwar rechtsdrehend, kann also nicht den Formeln 7 oder 8 entsprechen; sie entsteht ferner auch aus der dem Traubenzucker (*r*-Glucose) stereoisomeren Gulose und kann danach auch nicht den Formeln 1—4 entsprechen; denn, wie die Tabelle auf pag. 180 erkennen lässt, kann ein und dieselbe Verbindung mit symmetrischer Strukturformel (*r*-Zuckersäure) als Produkt zweier verschiedener Stereoisomeren mit asymmetrischer Strukturformel (*r*-Glucose und *r*-Gulose) nur unter die Configurationen 5—10 fallen. Somit bleibt für die gewöhnliche Zuckersäure die Wahl zwischen 5 und 9, oder 6 und 10. Von diesen stellen aber 5 und 9, sowie 6 und 10 Spiegelbilder dar. Da nun die Spiegelbild-Zuckersäure bekannt ist, so können diese beiden, als *r*- und *l*-Zuckersäure unterschiedenen Isomeren nur entweder nach 5 und 9, oder nach 6 und 10 configurirt sein. Von diesen Formelpaaren ist nun das letztere aus folgenden Gründen auszuschliessen:

Die zwei strukturidentischen Aldosen, Glucose und Mannose, unterscheiden sich nachweislich (48) nur hinsichtlich der Configuration des in der folgenden Strukturformel mit einem * bezeichneten, der Aldehydgruppe benachbarten asymmetrischen Complexes:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH^{*} \cdot CHO,$$

weil unter anderem alle Abkömmlinge der beiden Zuckerarten identisch sind, in welchen dieser Complex symmetrisch geworden ist. Das gleiche gilt natürlich hinsichtlich der Configuration der diesen Aldosen zugehörigen einbasischen Säuren Glucon- und Mannonsäure, $CH_2OH - (CH \cdot OH)_4 - COOH$, und der zugehörigen zweibasischen Säuren, der gewöhnlichen Zuckersäure und der Mannozuckersäure, $COOH - (CH \cdot OH)_4 - COOH$. Besässe nun die gewöhnliche Zuckersäure die Configuration 6 (oder als Spiegelbild-Isomeres die Configuration 10), so entspräche die Mannozuckersäure der Formel 7 (bezw. als Spiegelbild-Isomeres der Formel 8), müsste also inaktiv sein. Nun ist Mannozuckersäure aber ebenfalls aktiv; folglich sind *r*- und *l*-Zuckersäure nicht nach den Formeln 6 und 10, sondern nach den Formeln 5 und 9 configurirt. Da nun bei der Unmöglichkeit, über den absoluten Sinn des Drehungsvermögens zu entscheiden, die Bezeichnungen *r* und *l* willkürlich sind, so kann die gewöhnliche *r*-Zuckersäure mit dem Symbol 5, die *l*-Zuckersäure mit dem Symbol 9 bezeichnet werden.

Configuration des Traubenzuckers. Der symmetrisch constituirten *r*-Zuckersäure gehören als asymmetrisch constituirte Verbindungen zwei verschiedene Aldosen zu, eben dieselben, welche bei der Oxydation *r*-Zuckersäure liefern, also *r*-Glucose (Traubenzucker) und *r*-Gulose mit den Configurationen

```
a)      CHO                        b)      CH2OH
         |                                   |
 HO — C — H                          HO — C — H
         |                                   |
   H — C — OH                          H — C — OH
         |              und                  |
 HO — C — H                          HO — C — H
         |                                   |
 HO — C — H                          HO — C — H
         |                                   |
        CH2OH                               CHO
```

Digitized by Google

welche in der That durch Verwandlung von CHO und CH_2OH in COOH identisch werden. Dass der Traubenzucker die erstere Formel besitzt, ergiebt sich folgendermaassen: Traubenzucker liefert, vor seiner Oxydation zur zweibasischen Zuckersäure, die einbasische *r*-Gluconsäure, $CH_2OH \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot COOH$. Dieselbe Gluconsäure entsteht aber auch vermittelst ihres Nitrils, gleichzeitig mit der ihr stereoisomeren Mannonsäure, aus Arabinose:

$$CH_2OH - (CHOH)_3 - CHO$$
$$\downarrow$$
$$CH_2OH - (CHOH)_3 - CHOH \cdot COOH$$

Stereochemisch bedeutet dies die Einführung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms, also die Bildung von je zwei stereoisomeren Carbonsäuren aus jeder der beiden zu berücksichtigenden Configurationen für die Arabinose (s. pag. 195); es wären also für die *r*-Gluconsäure aus *r*-Arabinose vier Formeln möglich, je nachdem in den beiden für *r*-Arabinose möglichen Formeln 1 a) und 1 b) an Stelle der Gruppe CHO entweder $\overset{COOH}{H \cdot \dot{C} \cdot OH}$ oder $\overset{COOH}{HO \cdot \dot{C} \cdot H}$ tritt:

1 a α)
```
      COOH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — OH
       |
 HO — C — H
       |
 HO — C — H
       |
      CH₂OH
```

1 a β)
```
      COOH
       |
 HO — C — H
       |
  H — C — OH
       |
 HO — C — H
       |
 HO — C — H
       |
      CH₂OH
```

1 b α)
```
      COOH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — OH
       |
 HO — C — H
       |
      CH₂OH
```

1 b β)
```
      COOH
       |
 HO — C — H
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — OH
       |
 HO — C — H
       |
      CH₂OH
```

Diese Configurationen werden natürlich zu denen der *r*-Glucose, wenn man COOH durch CHO ersetzt. Von denselben fällt aber nur die unter 1 aβ) mit einer der beiden obigen, aus der Zuckersäure hergeleiteten Formeln zusammen, und zwar mit Formel b: der Traubenzucker besitzt also die Configuration:

```
      CHO
       |
 HO — C — H
       |
  H — C — OH
       |
 HO — C — H
       |
 HO — C — H
       |
      CH₂OH
```

Digitized by Google

Hieraus folgt zugleich, dass für *r*- und *l*-Arabinose von den bisher gleichberechtigten Formeln auf pag. 194 und 195 die ersteren Symbole (1a und 2a) gewählt werden müssen.

Auf ähnliche Weise ergiebt sich auch die Configuration der anderen stereoisomeren Aldosen, z. B. der Mannose und Gulose, sowie der strukturisomeren Ketosen; von diesen letzteren werde nur die des Fruchtzuckers (der *l*-Fruktose) aufgeführt, welche zugleich seine Oxydation zu inaktiver Weinsäure erkennen lässt:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & & & H & & OH & & OH & & \\ & & & & | & & | & & | & & \\ CH_2OH & - & CO & - & C & - & C & - & C & - & CH_2OH \\ & & & & | & & | & & | & & \\ & & & & OH & & H & & H & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & OH & & OH & & \\ & & | & & | & & \\ COOH\cdot COOH + COOH & - & C & - & C & - & COOH. \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

7. Beziehungen zwischen Constitution und Drehungsvermögen.

Dass in einer asymmetrischen Molekel Cabcd die Natur der vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen einen gewissen Einfluss auf die Grösse des Drehungsvermögens besitzt, ist von vornherein anzunehmen und auch schon lange bekannt. Durch Veränderung der Constitution verändert sich auch das Drehungsvermögen mehr oder minder stark, schlägt allfällig von + in — oder von — in + um und könnte auch in einigen Fällen auf Null reducirt werden.

Die namentlich bei den Zuckerarten beobachtete Multirotation, wonach das Drehungsvermögen in wässriger Lösung allmählich zurückgeht, ist ebenfalls die Folge einer Constitutionsänderung, indem sich die Carbonylgruppe CO langsam zu $C(OH)_2$ hydratisirt (49). Doch erst vor kurzem ist von Ph. Guye der erfolgreiche Versuch gemacht worden, die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Natur der Gruppen des asymmetrischen Complexes bestimmt zu formuliren (50), indem er für die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms ein von den an demselben haftenden Massen abhängiges numerisches Maass aufstellte und dieses bei analogen Verbindungen mit den Zahlen-Werthen des molekularen Drehungsvermögens verglich. Eine Molekel von der Formel Ca_4 hat als reguläres Tetraëder sechs Symmetrieebenen, deren Schnittpunkte mit dem Schwer- und Mittelpunkte der Molekel zusammenfallen. Je mehr die Molekel von dieser regulären Form abweicht, d. i. je verschiedener die vier Gruppen, und besonders ihre »Gruppengewichte« werden, um so mehr weicht der Schwerpunkt der Molekel von der eben bezeichneten Lage ab. Bei völliger Asymmetrie, also bei Molekeln der Form Cabcd wird das Maass der Asymmetrie (d. i. in Praxi die Grösse des Drehungsvermögens) durch das Produkt aus den Differenzen der Gruppengewichte dargestellt, und als Asymmetrieprodukt P bezeichnet

$$P = (a - b)(a - c)(a - d)(b - c)(b - d)(c - d),$$

wobei unter den Buchstaben die Gruppen sammt ihren Gruppengewichten verstanden sind. Dieser Ausdruck genügt zunächst allen bereits bekannten wesentlichen Bedingungen: werden z. B. zwei Gruppen einander gleich (a = b), so wird das Asymmetrieprodukt = 0, d. i. Asymmetrie und Aktivität verschwinden gleichzeitig. Er führt aber auch zu folgenden neuen, durch Versuche bestätigten Ergebnissen:

Digitized by Google

1. Wird die grösste bez. schwerste Gruppe in einer aktiven Verbindung so verändert, dass ihr Gruppengewicht stets am grössten bleibt, so bleibt auch das Drehungsvermögen in demselben Sinne erhalten.

Substituirt man z. B. im aktiven rechtsdrehenden Amylchlorid mit den Gruppengewichten

$$\begin{array}{c} CH_3\ (15) \\ | \\ (29)\ C_2H_5 - \mathit{C} - CH_2Cl\ (49{\cdot}5) \\ | \\ H\ (1) \end{array}$$

die grösste Gruppe CH_2Cl durch verschiedene andere so, dass ihr Gewicht nie bis auf das der zweiten sinkt, so bleibt, wie GUYE an über 40 Beispielen nachwies, die Molekel stets rechtsdrehend.

In den meisten und gerade den einfachsten Fällen steigt auch das Drehungsvermögen Δ direkt mit der Masse der substituirten Gruppen; es ist z. B. für Natriumlicht:

Amylcyanid	Amylchlorid
$\begin{array}{l} CH_3\searrow \\ C_2H_5 - \mathit{C} - CH_2CN\ (40) \\ H\nearrow \end{array}$	$-CH_2Cl\ (49{\cdot}5)$
$\Delta = +1^\circ\ 16'$	$+1^\circ\ 6'$

Capronsäure	Amylbromid	Amyljodid
$-CH^2COOH\ (59)$	$-CH_2Br\ (94)$	$-CH_2J\ (141)$
$+3^\circ\ 20'$	$+4^\circ\ 24'$	$+8^\circ\ 20'$

Aehnliches gilt für die Weinsäureester $COOR \cdot \mathit{C}HOH - \mathit{C}HOH \cdot COOR$; gemäss der Formel

$$\begin{array}{c} COOR \\ | \\ HO - \mathit{C} - \mathit{C}H(OH) \cdot COOR \\ | \\ H \end{array}$$

werden die bereits an sich schwersten Gruppen COOR und CH(OH)·COOR durch wachsende $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7 u. s. w. immer schwerer; demgemäss ist auch beobachtet: Methyltartrat $+2^\circ\ 14'$, Aethyltartrat $+7^\circ\ 16'$, Propyltartrat $12^\circ\ 44'$, Isobutyltartrat $+19^\circ\ 87'$. Durch das kleinste Radikal (d) wird natürlich das Drehungsvermögen umgekehrt beeinflusst werden; sein Steigen wird Abnahme, sein Fallen Zunahme der Aktivität bewirken.

2. Aendert sich dagegen das Gruppengewicht eines der mittleren Radicale (b oder c), so muss gemäss obiger Formel das Drehungsvermögen sein Zeichen verändern, sobald b oder c grösser als a oder auch kleiner als d wird.

Dies bestätigt sich z. B. dadurch, dass die Diacetyl- und Dibenzoylderivate aus *r*-Weinsäure linksdrehend sind. Vergleicht man

$$\begin{array}{c} COOH\ (45) \\ | \\ \text{Weinsäure,}\ (17)\ HO - \mathit{C} - \mathit{C}H(OH) \cdot COOH\ (75),\ \text{und} \\ | \\ H\ (1) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} COOH\ (45) \\ | \\ \text{Diacetylweinsäure,}\ (59)\ CH_3COO - \mathit{C} - \mathit{C}H(OCOCH_3)COOH\ (117), \\ | \\ H\ (1) \end{array}$$

Digitized by Google

so ist zwar die ursprünglich grösste Gruppe $CH(OH)COOH = 75$ durch Ueberführung in $CH(OCOCH_3)COOH = 117$ am grössten geblieben, aber die ursprünglich zweitkleinste Gruppe $OH = 17$ ist durch Ueberführung in $OCOCH_3 = 59$ schwerer als $COOH = 45$, also zur zweitgrössten geworden: das Asymmetrieprodukt wechselt daher sein Zeichen, die Substanz den Sinn ihres Drehungsvermögens, und zwar bei Einführung der kleineren Acetylgruppe in geringerem Maasse, als bei Einführung der grösseren Benzoylgruppe; man hat für Acetat $= -23° 19'$, für Benzoat $-117° 68'$.

Diese Regeln gelten indess nicht ohne Ausnahme. Manchmal nimmt das Drehungsvermögen entgegen der Regel 1 trotz Wachsens der grössten Gruppe ab; man hat z. B. gegen die Erwartung

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 - C - CH_2CN\,(40) \\ H \nearrow \\ \Delta = 1° 16' \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 - C - CH_2 \cdot OCH_3\,(45) \\ H \nearrow \\ 0° 7' \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 - C - CH_2 \cdot SH\,(47) \\ H \nearrow \\ 0° 47' \end{matrix}$$

Ebenso bestätigt sich die eigentlich nothwendige Folgerung aus obiger Formel nicht, dass zwei verschiedene, aber hinsichtlich ihres Gewichtes gleiche Gruppen Inaktivität erzeugen sollten. So z. B. ist das aus aktivem Amylchlorid erhaltene Aldehyd $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CHO \end{matrix}$ ebenfalls aktiv, trotzdem $C_2H_5 = 29$ und ebenfalls $CHO = 29$.

Dies bedeutet, wie auch Guye selbst hervorhebt, dass die molekulare Asymmetrie von dem Gewicht der Gruppen zwar vorwiegend, nicht aber ausschliesslich abhängt, und dass sie auch noch von anderen Faktoren, z. B. vom Volum der Gruppen und ihrer dadurch bedingten absoluten Entfernung vom Kohlenstoffatom, beeinflusst werden wird. Danach wäre es auch denkbar, dass gewisse Verbindungen trotz des asymmetrischen Kohlenstoffatoms keine wahrnehmbare Aktivität besässen, indem derartige Einflüsse sich bei zwei Gruppen compensiren könnten. Dann würde sich das Drehvermögen freilich bei Aenderung der Bedingungen einstellen müssen. Beispiele hierfür scheinen in manchen an sich inaktiven Substanzen vorzuliegen, welche durch Zusatz von Boraxlösung aktiv werden.

B. Stereochemie der asymmetrischen Stickstoffverbindungen.

Die hierher gehörigen Erscheinungen sind zwar im Principe den an asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen auftretenden analog, aber erst vor kurzem nachgewiesen worden. Ihre Theorie ist daher noch wenig entwickelt.

Nach einer später zu ziehenden Parallele zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen könnten die den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen Cabcd durch Substitution von $(Cd)'''$ durch $(N)'''$ formell vergleichbaren Stickstoffverbindungen von der Formel $N'''abc$, also die Ammoniakderivate von asymmetrischer Struktur, möglicherweise ebenfalls in zwei Spiegelbild-Isomeren auftreten. Dies würde voraussetzen, dass derartige Molekeln ebenfalls tetraëdrisch configurirt wären, dass in ihnen also das Stickstoffatom in der Ecke eines Tetraëders anzunehmen wäre, in dessen drei andern Ecken sich die drei an Stickstoff gebundenen Gruppen befänden. Da indess bisher alle Versuche, Verbindungen von der Formel $N \begin{matrix} \nearrow a \\ - b \\ \searrow c \end{matrix}$, d. i. einfache Derivate des Ammoniaks, Hydroxylamins oder Hydrazins ohne Doppelbindung in optische Isomere zu spalten, erfolglos geblieben sind (51), so darf umgekehrt für wahrscheinlich gehalten werden, dass

Digitized by Google

derartige Derivate des dreiwerthigen Stickstoffs in Bezug auf das Stickstoffatom plan configurirt sind, oder, in der Ausdrucksweise der Valenzlehre, dass die drei Stickstoffvalenzen mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene liegen; eine Thatsache, welcher auch WERNER's Auffassung über Affinität und Valenz (s. pag. 188) im Sinne des grössten Affinitätsaustausches entspricht (vergl. übrigens Anhang).

Anders bei Derivaten des fünfwerthigen Stickstoffs, den Ammoniumverbindungen. Hier wären, rein formell betrachtet, bereits Ammoniumsalze von der Formel, $X - N^{V}a_2bc$, also z. B. $Cl - N(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)$ in optischen Isomeren denkbar, da das Stickstoffatom mit 4 verschiedenen Gruppen in Verbindung steht. Aber auch diese Verbindungen sind bisher nur in inaktiven, nicht spaltbaren Formen vorhanden (52). Daher ist LE BEL der Ansicht, dass das Rotationsvermögen überhaupt nicht auftritt, wenn auch nur zwei mit dem polyvalenten Atom verbundene Gruppen einander gleich sind. In der That ist molekulare Asymmetrie bisher nur bei den völlig asymmetrischen Ammoniumverbindungen $X - N - abcd$ nachgewiesen worden. Bringt man sie mit den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen in Parallele, indem man $(X - N)^{IV}$ gleichwerthig mit C^{IV} setzt, so enthalten diese Verbindungen ein asymmetrisches Stickstoffatom; sie sind also in Spiegelbild-Isomeren mit entgegengesetzt gleichem Drehungsvermögen denkbar, während das synthetisch erhaltene, inaktive Salz danach aus gleichmolekularen Mengen dieser Isomeren besteht. In der That hat LE BEL (52) durch Pilzvegetation das Methyl-Aethyl-Propyl-Isobutyl-Ammoniumchlorid, $Cl - N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)$, in aktiver Form und aus diesem auch andere Salze ebenfalls mit Drehungsvermögen erhalten; allerdings von sehr grosser Unbeständigkeit; denn schon die Gegenwart freier Säuren vermindert bezw. zerstört die Aktivität, indem aus den direkt erhaltenen linksdrehenden Isomeren allmählich gleichmolekulare Mengen der rechtsdrehenden Isomeren gebildet werden.

Eigenthümliche Fälle von Dimorphie, welche wohl auch als Stereoisomerie gedeutet werden müssen, sind von LADENBURG am Triäthylbenzylammoniumchlorid, von LE BEL auch am Trimethylisobutylammoniumchlorid, $Cl - N(CH_3)_3(C_4H_9)$, von SCHRYVER und COLLIE (53) am Methyldiäthylamylammoniumchlorid, $Cl - N(CH_3)(C_2H_5)_2(C_5H_{11})$, beobachtet worden, deren Platinsalze in zwei je nach den Bedingungen in einander überführbaren Krystallformen auftreten (54); eine Erscheinung, die ebenfalls für eine bestimmte und nicht von selbst verschiebbare räumliche Anordnung der an Stickstoff gebundenen Gruppen spricht.

II. Stereochemie der gesättigen und ungesättigten Verbindungen. Geometrische Verbindungen.

A. Kohlenstoffverbindungen.

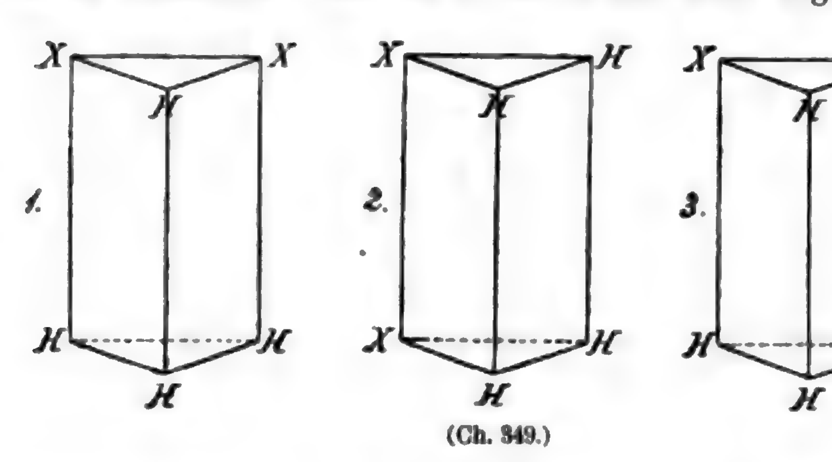
Allgemeine Theorie der gesättigten und ungesättigten Verbindungen.

Einige Vorstellungen über die Configuration der einfachen Methanderivate mit einem Kohlenstoffatom sind zwar bereits in den Entwickelungen über molekulare Asymmetrie enthalten (pag. 173 und pag. 177); sie müssen indess, namentlich für Körper mit mehreren Kohlenstoffatomen, um den Unterschied zwischen Körpern mit einfacher und sogen. mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome auf Grund von Isomerieerscheinungen zu präcisiren, noch weiter ausgebildet werden.

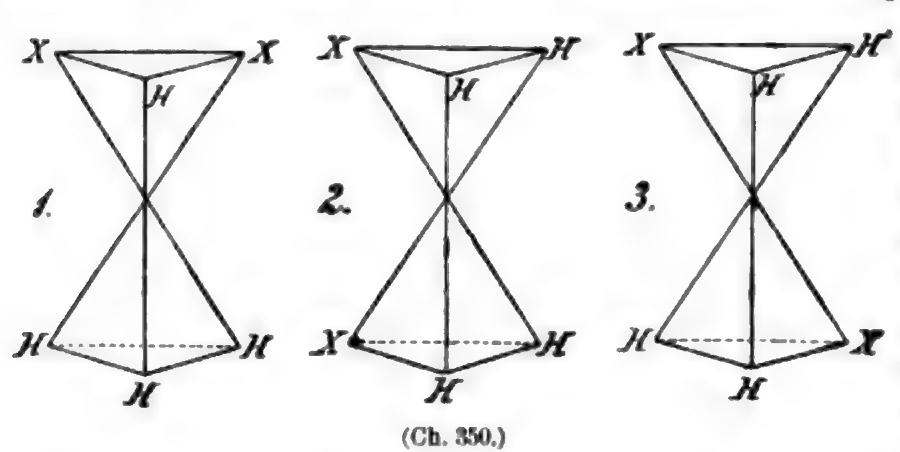
Der einfachste Repräsentant von Derivaten zweier mit einander verketteten Kohlenstoffatome, das Aethan, erhält bekanntlich nach der Tetraëder-Theorie die Configuration zweier durch eine Ecke verbundener Tetraëder, in deren übrigen

Digitized by Google

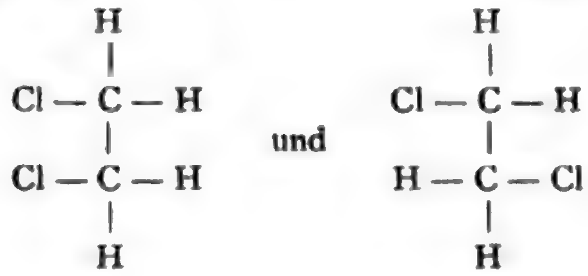
sechs Ecken sich die sechs Wasserstoffatome befinden; wäre dieses System starr, wären die sechs Wasserstoffatome also ähnlich wie die des nach der Prismenformel construirten Benzols in den Ecken eines trigonalen Prismas unbeweglich fixirt, so müssten analog den auf Grund der Prismenformel construirten Disubstitutionsprodukten des Benzols $C_6H_4X_2$ (Fig. 349) auch die Disubstitutionsprodukte des Aethans $C_2H_4X_2$ in 3 Isomeren auftreten (Fig. 350): d. i. es würde die Configuration 1 der Strukturformel $CHX_2 - CH_3$ entsprechen, die Configurationen 2 und 3 aber zwei den aromatischen Ortho- und Paraderivaten vergleichbare Stereoisomere von derselben Strukturformel $CH_2X - CH_2X$ bedeuten (55). Da aber in diesem und in allen analogen Fällen bisher noch nicht Stereoisomerie nachgewiesen worden ist, so ist die obige Voraussetzung dahin abzuändern, dass 2 und 3 identisch werden. Dies geschieht durch die Annahme, dass die 2×3 Wasserstoffatome des Aethans in ihrer gegenseitigen räumlichen Lage nicht fixirt sind, oder im Sinne der Valenzlehre, dass zwei (bezw. beliebig viele) durch eine einzige Valenzeinheit verbundene Kohlenstoffatome um ihre Verbindungsachse drehbar seien. Alsdann stellen die betreffenden Configurationen (z. B. 2 und 3) in Folge der Rotationsfähigkeit der beiden Partialsysteme $CH_2X -$ um ihre gemeinsame Achse nicht scharf geschiedene Isomere dar, sondern bedeuten nur verschiedene Phasen der intramolekularen Atombewegung. Dass eine derartige Rotationsfähigkeit unter allen Umständen als wirkliche freie Rotation auftrete, ist damit indess nicht gesagt. Da aus allen chemischen Thatsachen hervorgeht, dass sich alle Atome innerhalb einer Molekel beeinflussen, auch diejenigen, welche nicht gemäss der Strukturformel in direkte Verbindung zu einander gebracht werden können, so werden die Gruppen mit gegenseitig grösster Anziehung auch in grösste Nähe zu einander treten; es wird z. B. von den beiden denkbaren Configurationen des Aethylenchlorids



(Ch. 349.)

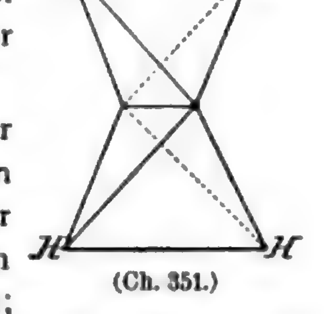


(Ch. 350.)



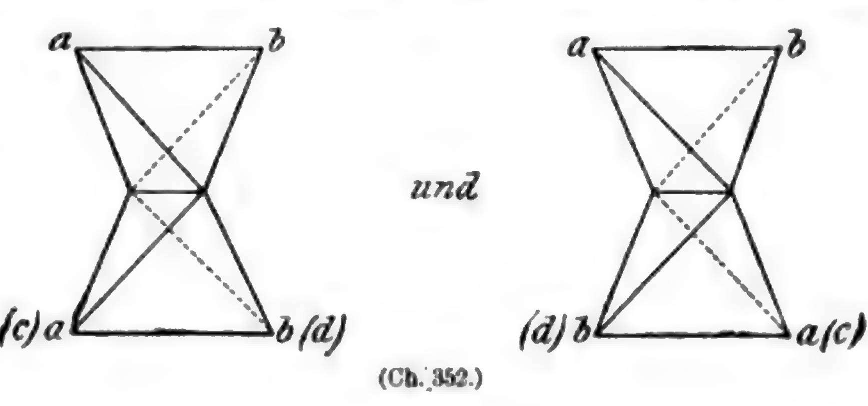
die letztere wegen der grösseren Nachbarschaft zwischen Chlor und Wasserstoff am meisten, bezw. unter normalen Bedingungen einzig begünstigt sein. Immerhin könnte unter anderen Umständen, vor allem unter dem der Affinität entgegengesetzten Einfluss der Wärme, wohl auch die erstere Configuration vorübergehend existiren. Wesentlich ist vorläufig nur, dass für strukturidentische gesättigte Verbindungen eine stereochemische Ortsisomerie bisher nicht nachgewiesen ist, dass also unter denselben Bedingungen nur eine einzige dauernd existenzfähige Gleichgewichtslage zu bestehen scheint. Dies ist das sogen. Princip der freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome.

Anders dagegen bei ungesättigten Verbindungen und speciell bei Körpern mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen; also bei Aethylenderivaten von der allgemeinen Strukturformel ${}^{a}_{b}\!>\!C:C\!<\!{}^{d}_{c}$. Das Aethylen selbst, C_2H_4, ist nach der Tetraëdertheorie darzustellen durch zwei vermittelst zweier Ecken (den Angriffspunkten der zwei Valenzen), d. i. vermittelst einer Kante verbundene Tetraëder (Fig. 351):



(Ch. 351.)

Bei einer derartigen Configuration ist eine Rotation der beiden Kohlenstoff-Tetraëder nicht mehr möglich, sondern höchstens eine Oscillation um ihre Verbindungskante. Daher müssen auch die an jedes Kohlenstoffatom gebundenen beiden Atome oder Gruppen in ihren einmal fixirten Lagen verharren; bei Molekeln abC:Ccd können sich die Gruppen ab des einen Systems nicht ohne weiteres in die durch die Affinitätsverhältnisse begünstigte Stellung zu denen des anderen Systems cd begeben. Daher bestehen Molekeln von der Formel abC:Ccd, aber auch bereits von der einfacheren symmetrischen Struktur abC:Cab in zwei Stereoisomeren, entsprechend den Configurationen (Fig. 352).



(Ch. 352.)

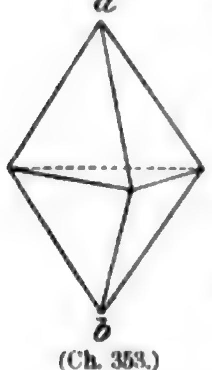
Projicirt man diese Configurationen auf eine den vier Radikalen parallele Ebene und setzt die Kohlenstoffatome mit ihren vier Valenzen wieder ein, so erhält man die vereinfachten Symbole

$$\begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ (c)\ a - C - b\ (d) \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ (d)\ b - C - a\ (c) \end{array}$$

Die Isomeren der ersteren Configuration mit Nachbarstellung der gleichartigen Gruppen, und mit einer einzigen Symmetrieebene, senkrecht zur Achse der Doppelbindung, bezeichnet man als plansymmetrisch oder als lateral (seitlich) symmetrisch oder auch als Cis-Formen; die der zweiten Configuration, mit Gegenüberstellung der gleichartigen Gruppen und mit zwei Symmetrieebenen — einer zur Achse der Doppelbindung senkrechten und einer durch diese Achse selbst gelegten — als axialsymmetrische oder radial-(central-) symmetrische oder auch als Trans- bezw. Cis-Trans-Formen.

Digitized by Google

Körper mit sogen. dreifacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, also Acetylenderivate a·C≡C·b werden nach der Theorie durch zwei Tetraëder dargestellt, welche drei Ecken, d. i. eine Ebene gemeinsam haben (Fig. 353), schliessen also jede räumliche Verschiedenheit aus.



(Ch. 353.)

Genau diesen Entwicklungen entsprechen die Beobachtungen: räumliche Ortsisomerie oder sogen. geometrische Isomerie ist nur bei Aethylenderivaten, hier aber sehr häufig aufgefunden worden, falls nur die beiden an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome geketteten Gruppen unter einander verschieden sind. Den obigen Configurationsformeln entsprechen ferner auch die Eigenschaften der Aethylenderivate, deren Stereochemie desshalb vor der der übrigen Kohlenstoffverbindungen zu behandeln ist.

I. Stereochemie der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. Geometrische Isomerie der Aethylenderivate.

a) Allgemeines.

Die Raumisomerien bezw. die stereochemischen Verhältnisse bei den Aethylenkörpern sind gemäss den vorangehenden Entwicklungen ganz anderer Art als bei den Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Die Molekeln der geometrisch Isomeren von der Formel abC:Cab sind symmetrisch und deshalb inaktiv, insbesondere auch zu Folge eigens angestellter Versuche nicht in aktive Componenten spaltbar. Indess wäre durch die Theorie von der molekularen Asymmetrie die Möglichkeit keineswegs ausgeschlossen, dass nicht Aethylenkörper von asymmetrischer Strukturformel abC:Ccd doch Drehungsvermögen besitzen könnten. Dies wäre der Fall, wenn sich die Vermuthung des Aktivwerdens der Citra- und Mesaconsäure $COOH \cdot CH:C \cdot (CH_3) \cdot COOH$ durch Pilzvegetation bestätigen sollte (55a). Im weiteren Gegensatze zu den asymmetrischen Molekeln sind bei geometrisch Isomeren die absoluten Entfernungen der an die Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen entsprechend den Configurationsformeln

```
a — c — b          a — c — b
    ‖       und        ‖
a — c — b          b — c — a
```

verschieden; daher besitzen geometrisch isomere Aethylenkörper Verschiedenheit fast aller physikalischen Eigenschaften: also der Krystallform (die nicht Enantiomorphismus zeigt), der Löslichkeit, der Dichte, der Schmelz- und Siedepunkte; sodann aber auch Verschiedenheit derjenigen chemischen Eigenschaften, welche durch die gegenseitige Einwirkung der Gruppen auf einander beeinflusst werden: also der Leitfähigkeit, bezw. der Affinitätsconstanten, und vor allem gewisser intramolekularer Reaktionen, welche als besonders wichtig später behandelt werden. Danach sind auch diese Stereoisomeren von verschiedener Beständigkeit; das eine ist stabiler, das andere in Bezug auf dieses labiler. Dem entsprechen die verschiedenen Verbrennungswärmen und die ebenfalls später zu behandelnden Uebergänge geometrisch isomerer Substanzen.

Uebersicht über die wichtigsten Gruppen der geometrisch isomeren Aethylenderivate.

Stereoisomere Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sind bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt, wohl aber einige verhältnissmässig einfache Halogen- bezw. Nitroderivate derselben: z. B. von der Strukturformel $CH_3 \cdot CH:CHCl$,

Digitized by Google

$CH_3\cdot CBr:CHCH_3$, $CH_3\cdot CBr:CBr\cdot CH_3$, und vor allem je zwei sehr gut charakterisirte krystallisirende Tolandihaloïde, $C_6H_5\cdot CX:CX\cdot C_6H_5$ und Orthodinitrostilbene, $C_6H_4NO_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4NO_2$. Stereoisomere ungesättigte Monocarbonsäuren sind häufig; hierher gehören Croton- und sogen. Isocrotonsäure, beide $CH_3\cdot CH:CH\cdot COOH$; Angelica- und Tiglinsäure, beide $CH_3\cdot CH:CCH_3\cdot COOH$; Oel- und Elaïdinsäure, beide $C_{15}H_{31}\cdot CH:CH\cdot COOH$; Eruca- und Brassidinsäure, beide $C_{19}H_{39}\cdot CH:CH\cdot COOH$ u. a. m.; ferner halogenisirte Monocarbonsäuren; z. B. zwei β-Halogenacrylsäuren, $CHX:CH\cdot COOH$, je zwei α- und β-Chlorcrotonsäuren, $CH_3\cdot CH:CCl\cdot COOH$ und $CH_3\cdot CCl:CH\cdot COOH$ u. s. w. Stereoisomere aromatische Monocarbonsäuren sind vertreten durch Zimmtsäure und Isozimmtsäure, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH$, mit je zwei α- und β-Bromderivaten, $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot COOH$ und $C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CCOH$, und gewissen Kern-Substitutionsprodukten, z. B. den Cumarsäuren $C_6H_4(OH)\cdot CH:CH\cdot COOH$.

Stereoisomere ungesättigte Dicarbonsäuren haben in den einfachsten Formen der Fumarsäure und Maleïnsäure $COOH\cdot CH:CH\cdot COOH$ eine besondere Bedeutung erlangt; Halogenderivate beider Säuren sind ebenfalls bekannt; ihre ersten Homologen sind Mesaconsäure und Citraconsäure, $COOH\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH$.

Versuche, die geometrische Isomerie des Aethylenkörpers als Strukturisomerie zu deuten, sind naturgemäss fast gleichzeitig mit der Entdeckung derartig verschiedener Substanzen unternommen worden, und waren auch mit Rücksicht auf ihre weitgehende Verschiedenheit im Verhalten anfangs durchaus berechtigt. Erst durch genauere Kenntniss ihres Verhaltens brach sich allmählich in weiteren Kreisen die Ueberzeugung Bahn, dass diese von Michael »Alloïsomerie« genannte, aber nicht erklärte Isomerie unmöglich auf Strukturverschiedenheit zurückgeführt werden kann, sondern gemäss den Entwicklungen van t'Hoff's in seinen »Etudes de dynamique chimique« durch räumlich verschiedene Atomgruppirung zu deuten ist. Die stereochemischen Anschauungen desselben sind nahezu allgemein anerkannt worden, seitdem sie durch J. Wislicenus verallgemeinert worden sind und dazu geführt haben, die Bildung und die gegenseitigen Umwandlungen derartiger Isomeren zu erklären und damit ihre Configuration zu bestimmen.

b) Bestimmung der Configuration geometrisch isomerer Aethylenkörper.

Dieselbe beruht in den meisten Fällen auf der stereochemischen Grundanschauung, dass diejenigen Atome, bezw. Gruppen, welche innerhalb der Molekel mit einander reagiren, d. i. aus der Molekel austreten oder in die Molekel eingeführt werden, auch räumlich benachbarte Stellungen in derselben einnehmen. Dieses stereochemische Princip hat für die Configurationsbestimmung dieselbe Bedeutung und dieselbe, bisweilen scheinbar beschränkte Giltigkeit, wie das der Constitutionsbestimmung zu Grunde liegend Princip der Strukturchemie, wonach bei Veränderungen der Struktur die neu eintretende Gruppe den Platz der austretenden Gruppe einnimmt; in beiden Fällen wird die nur begrenzt giltige Voraussetzung gemacht, dass die Configuration bezw. die Constitution der bei dem Process unbetheiligten Gruppen intakt bleibt.

Digitized by Google

α) Configurationsbestimmung durch Beziehung der Aethylenkörper zu ringförmigen Verbindungen.

1. Durch Verwandlung aethylenartiger in ringförmige Verbindungen. Diese auf intramolekularer Zersetzung beruhende Methode bedeutet gemäss dem obigen Princip, dass die bei einer Ringbildung betheiligten Gruppen einander benachbart sein müssen, dass also nur die lateralsymmetrischen Stereoisomeren direkt in ringförmige Verbindungen übergehen, die radialsymmetrischen Isomeren aber nicht. Dieser Vorgang ist bisher fast ausschliesslich an sauerstoffhaltigen Gruppen, unter Bildung sauerstoffhaltiger Ringe, also innerer Anhydride, beobachtet worden. Er ist am bekanntesten durch das Beispiel, an welchem VAN T' HOFF zuerst die Configurationsbestimmung geometrisch isomerer Substanzen erläutert hat, d. i. durch das Verhalten von Fumar- und Maleïnsäure, oder allgemeiner, durch die

Anhydrisirung ungesättigter Dicarbonsäuren, R·C·COOH:C·R·COOH. Diese Reaction vollzieht sich nur bei den einen Stereoisomeren leicht und direkt, also bei denjenigen, welche die Carboxyle benachbart enthalten, d. i. welche plansymmetrisch configurirt sind. Die anderen Stereoisomeren bilden überhaupt nicht direkt Anhydride: sie sind die axialsymmetrischen Isomeren mit Gegenstellung der Carboxyle. Diese Beziehungen bestehen vor allem zwischen der anhydridbildenden = plansymmetrischen Maleïnsäure und der kein Anhydrid bildenden = axialsymmetrischen Fumarsäure:

```
H—C—COOH      H—C—CO\           H—C—COOH
  ||            ||    >O           ||
H—C—COOH      H—C—CO/       COOH—C—H
Maleïnsäure   Maleïnsäure-Anhydrid   Fumarsäure
```

desgleichen zwischen den Homologen beider, der Citraconsäure = Methyl-Maleïnsäure und der Mesaconsäure = Methyl-Fumarsäure u. s. w.

Bei ungesättigten Oxysäuren erscheint diese Reaction als Laktonisirung: Die beiden Cumarsäuren, $HO·C_6H_4·CH:CH·COOH$, welche sich durch die verschiedene Leichtigkeit unterscheiden, mit der sie in Cumarin übergehen (56), erhalten danach die Configurationsformeln

```
    H—C—C6H4·OH   in freiem   H—C—C6H4·OH    H—C—C6H4\
      ||          Zustande      ||              ||      >O
COOH—C—H                      H—C—COOH       H—C——CO/
    stabile                     labile          Cumarin,
              Orthocumarsäure;
```

d. i. die sich im freien Zustande äussert leicht in Cumarin umwandelnde Säure enthält, im Sinne der zweiten Stereoformel, die unter Bildung des Laktonringes reagirenden Gruppen in Nachbarstellung.

2. Die Configurationsbestimmung durch Verwandlung ringförmiger in äthylenartige Verbindungen bedeutet die Umkehrung der eben besprochenen Methode: Wie nur die stereoisomeren Aethylenkörper mit Nachbarstellung der reactionsfähigen Gruppen ringförmige Anhydride erzeugen, so entstehen umgekehrt durch Spaltung ringförmiger Verbindungen diejenigen Aethylenkörper, in welchen die bei der Zerstörung des Ringes intakt gebliebenen Gruppen einerseits und die hierbei neu eingeführten Gruppen andererseits einander räumlich benachbart sind; es werden also die Stereoisomeren von seitlich symmetrischer Configuration, und, da die Spaltung in der Regel durch Oxydation eintritt, besonders häufig »maleïnoïde« Säuren gebildet. Hierbei ist noch zu bemerken, dass in einem beliebigen Polymethinderivat (Benzol, Naphthalin u. s. w.)

Digitized by Google

die Gegenstellung der an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen eben bereits durch das Vorhandensein des Ringes unmöglich gemacht wird; wie denn bekanntlich die aus Naphtalin hervorgehende Phtalsäure der Maleïnsäure vergleichbar ist und nicht in ein Fumarsäure-ähnliches Isomere verwandelt werden kann.

So sind die durch Sprengung von Benzolderivaten entstehenden ungesättigten Säuren ausschliesslich Derivate der Maleïnsäure:

Beispiele: Benzol giebt eine Trichloracetylacrylsäure, welche unter Abspaltung von Chloroform Maleïnsäure und nicht Fumarsäure erzeugt (57).

$$\text{(Benzolring mit } C\cdot H \text{ / } C\cdot H) \longrightarrow \begin{array}{c} CCl_3\text{—}CO\text{—}C\text{—}H \\ \parallel \\ COOH\text{—}C\text{—}H \end{array};$$

$$\begin{array}{c} CCl_3\text{—}CO\text{—}C\text{—}H \\ \parallel \\ COOH\text{—}C\text{—}H \end{array} + H_2O = CCl_3H + \begin{array}{c} COOH\text{—}C\text{—}H \\ \parallel \\ COOH\text{—}C\text{—}H \end{array}.$$

Phenol liefert durch Kaliumpermanganat neben Oxalsäure inaktive Weinsäure (58), welche nach pag. 73 nur als Oxydationsprodukt aus Maleïnsäure gebildet sein kann; p-Amidophenol giebt durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung Dichlormaleïnsäure (59), Resorcin unter ähnlichen Bedingungen eine Dichloracetyltrichlorcrotonsäure (60) wohl von der Configuration $\begin{array}{l} Cl-C-COOH \\ \quad\;\parallel \\ H-C-CCl_2\cdot CO\cdot CCl_2H \end{array}$.

Viele Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate geben ebenfalls Derivate der Maleïnsäure, und ihre β-Methylderivate solche der Citraconsäure (61); z. B.:

$$\underset{\text{Tetrabromthiophen}}{\begin{array}{l} Br-C-CBr\diagdown \\ \quad\;| \qquad\qquad S \\ Br-C-CBr\diagup \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Dibrommaleïnsäure}}{\begin{array}{l} Br-C-COOH \\ \quad\;\parallel \\ Br-C-COOH \end{array}};$$

$$\underset{\text{Tribromthiotolen}}{\begin{array}{l} CH_3-C-CBr\diagdown \\ \quad\;| \qquad\qquad S \\ Br-C-CBr\diagup \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Bromcitraconsäure}}{\begin{array}{l} CH_3-C-COOH \\ \quad\;\parallel \\ Br-C-COOH \end{array}}$$

β) Configurationsbestimmung durch Beziehung zwischen Aethylen- und Acetylenverbindungen.

1. Durch Bildung von Aethylenverbindungen aus Acetylenverbindungen müssen, wie J. Wislicenus (62) zuerst ausgeführt hat, die sich addirenden Elemente unter Lösung der dreifachen Bindung auf derselben Seite der Verbindungsaxe an die mehrfach gebundenen Kohlenstoffatome angelagert werden; es entstehen also die Körper mit lateralsymmetrischen Configurationen:

$$\begin{array}{c} R \\ \cdot \\ C \\ ||| \\ C \\ \cdot \\ R \end{array} + \begin{array}{c} X \\ | \\ X \end{array} = \begin{array}{l} R-C-X \\ \quad\;\parallel \\ R-C-X \end{array}$$

Beispiele. Von den zwei Tolandibromiden $C_6H_5\cdot CBr:CBr\cdot C_6H_5$ entsteht das eine vorwiegend direkt durch Addition von Brom an Tolan; dieses besitzt also die erstere, das andere die letztere der beiden Configurationsformeln:

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - Br \\ \| \\ C_6H_5 - C - Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 - C - Br \\ \| \\ Br - C - C_6H_5 \end{array}$$

Durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure $C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot COOH$ entsteht die β-Bromzimmtsäure von der Configuration $\begin{array}{c} C_6H_5 - C - Br \\ \| \\ COOH - C - H \end{array}$, welche reducirt nicht gewöhnliche, sondern Iso-Zimmtsäure liefert. Diese Synthese (63) bestätigt in Uebereinstimmung mit anderen Thatsachen für die stereoisomeren Zimmtsäuren die Configurationen

$$\underset{\text{Isozimmtsäure}}{\begin{array}{c} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ COOH - C - H \end{array}} \qquad \underset{\text{gewöhnl. Zimmtsäure.}}{\begin{array}{c} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}}$$

Von den beiden Stereoisomeren Erucasäure und Brassidinsäure $C_{19}H_{39}\cdot CH:CH\cdot COOH$ ist die letztere als Hydrirungsprodukt der Behenolsäure $C_{16}H_{39}\cdot C\equiv C\cdot COOH$ plansymmetrisch configurirt (64); man hat also:

$$\underset{\text{Brassidinsäure}}{\begin{array}{c} C_{19}H_{39} - C - H \\ \| \\ COOH - C - H \end{array}} \qquad \underset{\text{Erucasäure.}}{\begin{array}{c} C_{19}H_{39} - C - H \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}}$$

Crotonylen $CH_3\cdot C\equiv C\cdot CH_3$ giebt mit Brom und Bromwasserstoff bromirte Derivate des plansymmetrischen Dimethylaethylens

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - Br \\ \| \\ CH_3 - C - Br \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ \| \\ CH_3 - C - Br \end{array},$$

welche von den auf andere Weise gewonnenen axialsymmetrischen Isomeren verschieden sind (65).

2. Durch Bildung von Acetylenverbindungen aus Aethylenverbindungen lässt sich die Configuration der letzteren unter Umkehrung des eben angewandten Princips gleichfalls bisweilen ermitteln. Die allgemeine Reaction

$$abC:Ccd = ac + bC\equiv Cd$$

verläuft bei geometrisch Isomeren verschieden leicht. Das leichter, bezw. ausschliesslich direkt in diesem Sinne reagirende Isomere muss danach die ausgeschiedenen Gruppen (a und c) in Nachbarstellung, das beständigere bezw. nur nach vorheriger Umlagerung reactionsfähige Isomere muss sie in Gegenstellung enthalten.

Beispiele: Von den zwei stereoisomeren β-Chlorcrotonsäuren $CH_3\cdot C\cdot Cl:CH\cdot COOH$ geht die eine durch verdünntes Kali schon bei 70° glatt, die andere erst bei 100° und auch dann nicht glatt in Tetrolsäure $CH_3\cdot C\equiv C\cdot COOH$ über, entsprechend den räumlichen Beziehungen

$$\begin{array}{c} Cl - C - CH_3 \\ \| \\ H - C - COOH \end{array} \xrightarrow[-HCl]{\text{leicht}} \begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ C \\ \vdots \\ C \\ \cdot \\ COOH \end{array} \xleftarrow[-HCl]{\text{schwer}} \begin{array}{c} Cl - C - CH_3 \\ \| \\ COOH - C - H \end{array}$$

Aehnlich verhalten sich die zwei stereoisomeren, einander sehr ähnlichen Halogen-Propylene $CH_3\cdot CH:CHX$. Dieselben bilden sich aus den Halogenadditionsprodukten der stereoisomeren Crotonsäuren, den Dihalogenbuttersäuren, gemäss der Gleichung:

$$CH_3\cdot CHX - CHX\cdot COONa = NaX + CO_2 + CH_3CH:CHX;$$

Digitized by Google

das eine Isomere verwandelt sich sehr leicht, das andere sehr schwer in Allylen, $CH_3 \cdot C \equiv CH$, gemäss den Configurationen

$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-X \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ X-C-H \end{array} \qquad (66).$$

γ) Configurationsbestimmung durch Beziehung zwischen Aethylenkörpern und gesättigten Verbindungen.

1. Durch Verwandlung von Aethylenkörpern in gesättigte Verbindungen.

Vollzieht sich die Addition gewisser Gruppen an ungesättigte Verbindungen, so dass entsprechend der Gleichung abC:Cab + cc = abcC — Cabc gesättigte Verbindungen von symmetrischer Struktur, aber mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen entstehen, so sind dieselben gemäss den früheren Entwicklungen zwar stets inaktiv; sie sind dies aber entweder durch intramolekulare Compensation oder durch extramolekulare Compensation; sie sind also entweder nicht spaltbar, oder spaltbar. Hierbei muss, wie an dem folgenden wichtigen Beispiel verdeutlicht wird, der lateralsymmetrische Aethylenkörper die nicht spaltbare, der radialsymmetrische Aethylenkörper die spaltbare gesättigte Verbindung erzeugen.

Wie längst bekannt, wird Maleïnsäure zu inaktiver unspaltbarer Mesoweinsäure, Fumarsäure dagegen zu spaltbarer Traubensäure oxydirt:

$$COOH \cdot CH{:}CH \cdot COOH (OH)_2 + H_2O + O = COOH \cdot \mathit{C}H(OH) - \mathit{C}H(OH) \cdot COOH.$$

Diese Reaction lässt sich nur durch die den beiden ungesättigten Säuren bereits beigelegten Stereoformeln erklären und wird dadurch zu einem wichtigen, weil von den bisherigen Methoden völlig unabhängigen Configurationsbeweis; sie gestaltet sich stereochemisch folgendermaassen, wenn man die beiden Hydroxylgruppen einmal rechts, das andere mal links angelagert denkt:

$$\text{Maleïnsäure}\left\{\begin{array}{l} \begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} OH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ OH \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} COOH-C-H \\ \| \\ COOH-C-H \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} OH \\ | \\ COOH-C-H \\ | \\ COOH-C-H \\ | \\ OH \end{array} \end{array}\right\}\text{Mesoweinsäure}$$

$$\text{Fumarsäure}\left\{\begin{array}{l} \begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ COOH-C-H \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} OH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ COOH-C-H \\ | \\ OH \\ r\text{-Weinsäure} \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} COOH-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} OH \\ | \\ COOH-C-H \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ OH \\ l\text{-Weinsäure} \end{array} \end{array}\right\}\text{Traubensäure}$$

Digitized by Google

2. Durch Verwandlung gesättigter Verbindungen in Aethylenderivate.

Legt man die zuerst von J. WISLICENUS eingeführte Vorstellung von mehr oder weniger begünstigten Configurationen gesättigter Verbindungen zu Grunde, so wird hierdurch z. B. erklärt, dass aus Tolantetrabromid durch Entziehung von Brom radialsymmetrisches Tolandibromid, aus Aepfelsäure durch Entziehung von Wasser Fumarsäure entsteht. In Folge des richtenden Einflusses der intramolekularen Affinitätswirkungen wird zwischen den verschiedenen denkbaren Configurationen des Tolantetrabromids bezw. der Aepfelsäure folgende Beziehung bestehen:

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} Br \\ C_6H_5\cdot \dot{C}\cdot Br \\ | \\ C_6H_5\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot Br \\ Br \end{array} & \begin{array}{c} Br \\ C_6H_5\cdot \dot{C}\cdot Br \\ \vdots \\ Br\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot C_6H_5 \\ Br \end{array} ; \end{array}$$

Unbegünstigte — Begünstigte
Configuration des Tolantetrabromids

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} OH \\ COOH\cdot \dot{C}\cdot H \\ | \\ COOH\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot H \\ H \end{array} & \begin{array}{c} OH \\ COOH\cdot \dot{C}\cdot H \\ | \\ H\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot H \\ COOH \end{array} & \begin{array}{c} OH \\ COOH\cdot \dot{C}\cdot H \\ | \\ H\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot COOH \\ H \end{array} \\ \text{wenig} & \text{mehr} & \text{meist} \end{array}$$

begünstigte Configuration der Aepfelsäure

Die strukturchemisch folgendermaassen zu formulirenden Vorgänge:

$$C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CBr_2\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CBr:CBr\cdot C_6H_5 + Br_2 \quad \text{und}$$
$$COOH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot COOH = COOH\cdot CH:CH\cdot COOH + H_2O$$

werden sich also vorwiegend oder ausschliesslich an den begünstigten Configurationen abspielen; alsdann muss man, entsprechend den Thatsachen, axialsymmetrisches Tolandibromid und Fumarsäure erhalten:

$$\begin{array}{c} Br \\ C_6H_5\cdot \dot{C}\cdot Br \\ | \\ Br\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot C_6H_5 \\ Br \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot Br \\ \| \\ Br\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ Br \end{array};$$

$$\begin{array}{c} OH \\ COOH\cdot \dot{C}\cdot H \\ | \\ H\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot COOH \\ H \end{array} = \begin{array}{c} COOH\cdot C\cdot H \\ \| \\ H\cdot C\cdot COOH \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array}$$

In einigen Fällen wird die Configuration der gesättigten und damit auch der aus ihr entstehenden ungesättigten Verbindung dadurch eindeutig, dass die austretenden Gruppen nur in einer einzigen Lage die für ihre gegenseitige Reaction nothwendige Nachbarstellung einnehmen. So kann die der inaktiven Weinsäure entsprechende Dibrombernsteinsäure überhaupt nur in derjenigen, übrigens an sich bereits begünstigten Configuration Bromwasserstoff abspalten, welche H und Br in Nachbarstellung, folglich H und COOH in Gegenstellung enthält: die gebildete ungesättigte Säure ist daher ausschliesslich das Bromderivat der Fumarsäure

Unspaltbare Dibrombernsteinsäure

$$\begin{array}{c} Br \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} Br \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ COOH-C-Br \\ | \\ H \end{array}$$

unbegünstigte — Configuration: — begünstigte

nicht reaktionsfähig — allein reaktionsfähig

$$\longrightarrow \begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ COOH-C-Br \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ H \end{array}$$

Bromfumarsäure.

δ) Configurationsbestimmung durch gegenseitige Beziehung zwischen Aethylenkörpern.

Den Beziehungen zwischen Aethylen- und Methanverbindungen analog verlaufen auch die Vorgänge, durch welche man von der einen Reihe geometrisch-isomerer Aethylenkörper unter nachweislicher Vermittelung eines intermediär gebildeten Methanderivates zu Derivaten der anderen Reihe gelangt (also z. B. von plansymmetrischen Isomeren zu Derivaten der axialsymmetrischen Isomeren). Unter Berücksichtigung der »begünstigten Configuration« dieses Zwischenproduktes kann man aus derartigen Vorgängen unter Kombination der beiden vorhergehenden Methoden ebenfalls die Configuration der beiden Aethylenkörper bestimmen; denn nur unter Annahme bestimmter Stereoformeln lassen sich diese früher räthselhaften und scheinbar regellosen Processe befriedigend erklären.

Als Beispiel diene der gegenseitige Uebergang der stereoisomeren Dicarbonsäuren in ihre Halogenderivate der entgegengesetzten Configuration. Die strukturell folgendermaassen zu formulirenden Vorgänge:

$$C_2H_2(COOH)_2 + Br_2 = C_2H_2Br_2(COOH)_2;$$
$$C_2H_2Br_2(COOH)_2 = HBr + C_2HBr(COOH)_2$$

verlaufen nämlich in Bezug auf die beiden Stereoisomeren so, dass Fumarsäure unter Vermittelung einer Dibrombernsteinsäure in das Bromsubstitutionsprodukt der Maleïnsäure, Maleïnsäure aber umgekehrt unter Vermittelung der stereoisomeren Dibrombernsteinsäure in das Bromsubstitutionsprodukt der Fumarsäure übergeht. Diese merkwürdigen Uebergänge sind nach den z. Thl. bereits gegebenen Entwicklungen von J. WISLICENUS nur zu erklären, wenn Fumarsäure wieder die axialsymmetrische, Maleïnsäure die plansymmetrische Formel enthält.

$$\begin{array}{c} COOH\cdot C\cdot H \\ \| \\ H\cdot C\cdot COOH \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ Br \end{array} = \begin{array}{c} Br \\ \cdot \\ COOH\cdot C\cdot H \\ | \\ H\cdot C\cdot COOH \\ \cdot \\ Br \end{array}$$

Fumarsäure — unbegünstigte Configuration der Dibrombernsteinsäure

Drehung

$$\begin{array}{c} Br \\ \cdot \\ COOH\cdot C\cdot H \\ | \\ COOH\cdot C\cdot Br \\ \cdot \\ H \end{array} = \begin{array}{c} Br \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} COOH\cdot C\cdot H \\ \| \\ COOH\cdot C\cdot Br \end{array}$$

begünstigte Configuration der Dibrombernsteinsäure — Brommaleïnsäure

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} \\ \mathrm{COOH\cdot C\cdot H} \\ \| \\ \mathrm{COOH\cdot C\cdot H} \\ \\ \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ | \\ \mathrm{Br} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ \mathrm{COOH\cdot \dot{C}\cdot H} \\ | \\ \mathrm{COOH\cdot \dot{C}\cdot H} \\ \mathrm{Br} \end{array}$$

Maleïnsäure

unbegünstigte Configuration der Dibrombernsteinsäure

Drehung

$$\begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ \mathrm{COOH\cdot \dot{C}\cdot H} \\ | \\ \mathrm{Br\cdot \dot{C}\cdot COOH} \\ \mathrm{H} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{COOH\cdot C\cdot H} \\ \| \\ \mathrm{Br\cdot C\cdot COOH} \end{array}$$

begünstigte Configuration der Dibrombernsteinsäure. Bromfumarsäure

Zwischen den stereoisomeren Monocarbonsäuren bestehen ganz ähnliche Beziehungen; beispielsweise zwischen Brassidinsäure und Erucasäure, $C_{19}H_{39}\cdot CH:CH\cdot COOH$. Nur durch die diesen Säuren bereits pag. 71 zugesprochenen Stereoformeln wird es erklärlich, dass Brassidinsäure-Dibromid durch Entziehung von Bromwasserstoff in Monobrom-Erucasäure, Erucasäure-Dibromid unter denselben Bedingungen umgekehrt in Monobrom-Brassidinsäure übergeht (67):

$$\begin{array}{c} \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot C\cdot H} \\ \| \\ \mathrm{COOH\cdot C\cdot H} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ | \\ \mathrm{Br} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot \dot{C}\cdot H} \\ | \\ \mathrm{COOH\cdot \dot{C}\cdot H} \\ \mathrm{Br} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot \dot{C}\cdot H} \\ | \\ \mathrm{H\cdot \dot{C}\cdot Br} \\ \mathrm{COOH} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{Br} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot C\cdot Br} \\ \| \\ \mathrm{H\cdot C\cdot COOH} \end{array}$$

Brassidinsäure — Brassidinsäure-Dibromid — Brom-Erucasäure

$$\begin{array}{c} \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot C\cdot H} \\ \| \\ \mathrm{H\cdot C\cdot COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{Br_2} \\ | \\ \mathrm{Br} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot \dot{C}\cdot H} \\ | \\ \mathrm{H\cdot \dot{C}\cdot COOH} \\ \mathrm{Br} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot \dot{C}\cdot H} \\ | \\ \mathrm{COOH\cdot \dot{C}\cdot Br} \\ \mathrm{Br} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{Br} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{C_{19}H_{39}\cdot C\cdot Br} \\ \| \\ \mathrm{COOH\cdot C\cdot H} \end{array}$$

Erucasäure — Erucasäure-Dibromid — Brom-Brassidinsäure.

Ersetzt man schliesslich das Brom durch Wasserstoff, so ist damit Brassidinsäure in Erucasäure, bezw. Erucasäure in Brassidinsäure übergeführt worden. Man ersieht ferner, dass sich Monobrom-Brassidinsäure viel leichter als Monobrom-Erucasäure unter nochmaligem Verlust von Bromwasserstoff in Behenolsäure verwandelt.

Die stereoisomeren 1, 2-Dimethylacrylsäuren $CH_3\cdot CH:C\,CH_3\cdot COOH$, Angelicasäure und Tiglinsäure müssen die folgenden Formeln besitzen:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3-C-H} \\ \| \\ \mathrm{CH_3-C-COOH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{CH_3-C-H} \\ \| \\ \mathrm{COOH-C-CH_3} \end{array}$$

Angelicasäure — Tiglinsäure

(68), denn ihre von einander verschiedenen Dibromide $CH_3\cdot C\cdot HBr-CCH_3\cdot Br\cdot COOH$ liefern beim Kochen mit Soda gemäss der Gleichung

$$CH_3CHBr-CCH_3Br\cdot COONa = NaBr + CO_2 + CH_3\cdot CH:CCH_3Br$$

zwei verschiedene Monobrompseudobutylene, von denen dasjenige aus Tiglinsäure mit Bromwasserstoff-Crotonylen identisch ist und deshalb viel leichter in Crotonylen verwandelt wird, als dasjenige aus Angelicasäure:

Digitized by Google

$$
\begin{array}{c}
CH_3\cdot C\cdot H \\
\| \\
CH_3\cdot C\cdot COOH
\end{array}
+ Br_2 =
\begin{array}{c}
Br \\
CH_3\cdot \dot{C}\cdot H \\
| \\
CH_3\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot COOH \\
Br
\end{array}
\ \text{Drehung ; als Na-Salz}\
\begin{array}{c}
Br \\
CH_3\cdot \dot{C}\cdot H \\
| \\
Br\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot CH_3 \\
COONa
\end{array}
=
\begin{array}{c}
NaBr \\
\\
+ \\
\\
CO_2
\end{array}
\begin{array}{c}
CH_3\cdot C\cdot H \\
\| \\
Br\cdot C\cdot CH_3
\end{array}
$$

Angelicasäure — Angelicasäure-Dibromid

$$
\begin{array}{c}
CH_3\cdot C\cdot H \\
\| \\
COOH\cdot C\cdot CH_3
\end{array}
+ Br_2 =
\begin{array}{c}
Br \\
CH_3\cdot \dot{C}\cdot H \\
| \\
COOH\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot CH_3 \\
Br
\end{array}
\ \text{Drehung ; als Na-Salz}\
\begin{array}{c}
Br \\
CH_3\cdot \dot{C}\cdot H \\
| \\
CH_3\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot Br \\
COONa
\end{array}
=
\begin{array}{c}
NaBr \\
\\
+ \\
\\
CO_2
\end{array}
\begin{array}{c}
CH_3\cdot C\cdot H \\
\| \\
CH_3\cdot C\cdot Br
\end{array}
$$

Tiglinsäure — Tiglinsäure-Dibromid.

Hierbei ist nur vorausgesetzt, dass die beiden Natronsalze der Dibromide bei der intramolekularen Abspaltung von Bromnatrium und Kohlendioxyd in der bereits an sich begünstigten Configuration mit correspondirender Stellung von COONa mit Br reagiren.

Begrenzte Genauigkeit der Configurationsbestimmung. Die sämmtlichen bisher angegebenen Methoden der Configurationsbestimmung sind zwar an sich äusserst fruchtbar, aber doch auch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Der ihnen häufig zu Grunde liegende Begriff der »mehr oder weniger begünstigten« Configuration des gesättigten Zwischenproduktes ist, wie bereits die Bezeichnung ausdrückt, relativ und sodann auch wegen der ungenügenden Kenntniss der Affinitätskräfte schwer festzustellen. Ferner wird die Affininität der einzelnen Atomgruppen zu einander theils durch äussere Bedingungen, vor allem durch die Temperatur, theils durch chemische Einflüsse, wie Natur des Lösungsmittels, des zur Reaction erforderlichen Stoffes u. s. w. mehr oder weniger beeinflusst und verändert. Es treten häufig Nebenreactionen auf, und es verlaufen daher die meisten der obigen Processe in Wirklichkeit nicht so glatt, als sie nach der Formulirung erscheinen (69). Endlich gelten, wie bereits erwähnt, alle diese Methoden nur unter der Voraussetzung, dass während des chemischen Vorganges Constitution und Configuration des an der Reaction unbetheiligten Complexes auch wirklich intakt bleiben. Die Methoden werden eingeschränkt oder sogar unbrauchbar bei intramolekularer Umlagerung. Diese findet nun, wie zu erwarten, zwischen Stereoisomeren viel leichter statt als zwischen Strukturisomeren, ja sie ist geradezu für geometrisch Isomere unter gewissen Bedingungen charakteristisch und bedarf daher einer besonderen Besprechung.

c) Aenderung der Configuration geometrisch isomerer Aethylenverbindungen.

α) Unter gleichzeitiger Aenderung der Constitution.

Die zuletzt besprochenen Vorgänge bedeuten zugleich eine Aenderung der Configuration als Folge einer Aenderung der Constitution, also Uebergänge zwischen geometrisch Isomeren, allerdings unter Vermittelung eines Zwischenproduktes. Diesen Reactionen steht am nächsten die Aenderung der Configuration als Folge intramolekularer Zersetzung, ein Vorgang, welcher in der Regel durch Steigerung der Temperatur eingeleitet wird. Alsdann stellt sich stets diejenige Atomgruppirung her, welche den Bedingungen zum Zerfall am meisten genügt. So entsteht z. B. durch Destilliren nicht nur von Maleïn-

Digitized by Google

säure, sondern auch von Fumarsäure ein und dasselbe, der ersteren zugehörige Anhydrid.

β) Ohne Aenderung der Constitution. Direkte Uebergänge.

Die hierher gehörigen Umwandlungen sind das charakteristischste Merkmal für geometrisch Isomere. Aethylenkörper von beliebiger Struktur abC:Ccd besitzen im Gegensatze zu optisch Isomeren Cabcd eine verschiedene und von verschiedenen Umständen beeinflusste Stabilität. Es ist nämlich, wenn z. B. die Summe der Affinitäten $a:c + b:d > a:d + b:c$, von den beiden Configurationen

$$\text{stabil}\quad \begin{matrix} a - C - b \\ \| \\ c - C - d \end{matrix} \quad \text{und} \quad \text{labil}\quad \begin{matrix} a - C - b \\ \| \\ d - C - c \end{matrix}$$

Diesem Unterschiede der Beständigkeit entspricht die Differenz der Verbrennungswärmen der geometrischen Isomeren, welche stets verschieden ist und als direktes Maass der Stabilität bezeichnet werden kann. So z. B. besitzt die stabile Fumarsäure die Verbrennungswärme 319·9 Cal., die labile Maleïnsäure 326·3 Cal. (70). Die Umwandlung der letzteren in die erstere ist somit exotherm und daher direkt ausführbar. Geometrisch Isomere streben also, im Gegensatz zu den Spiegelbild-Isomeren, welche gleichmolekulare Gemische der beiden Configurationen bilden, vorwiegend einer einzigen Configuration zu, oder wenigstens nicht einem gleichmolekularen Gemisch der beiden Isomeren. Diese Vorgänge sollen zunächst ohne Rücksicht darauf besprochen werden, wie man sich die intramolekulare Atomverschiebung selbst erklären könnte.

Die Umwandlung geometrisch isomerer Aethylenkörper durch Wärme wird fast ohne Ausnahme beobachtet und erfolgt in manchen Fällen als ein nicht umkehrbarer Process: z. B. geht die in freiem Zustande labile, und nur als Anhydrid stabile Maleïnsäure durch vorsichtiges Erhitzen bis auf 150° nahezu vollständig in Fumarsäure über, Isozimmtsäure beim Schmelzen in Zimmtsäure, u. s. w. Sind aber die beiden Stereoisomeren annähernd von gleicher Stabilität, so können hierbei auch reciproke Vorgänge stattfinden, so dass aus jedem Isomeren schliesslich ein und dasselbe, — aber nie gleichmolekulare — Gemisch erzeugt wird: So verhalten sich z. B. die beiden Tolandihaloïde; das beim Erhitzen schliesslich erhaltene unveränderliche Gemisch besteht indess, da bekanntlich

$$\begin{matrix} C_6H_5 - C - Cl(Br) \\ \| \\ C_6H_5 - C - Cl(Br) \end{matrix} \quad \text{labil und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 - C - Cl(Br) \\ \| \\ (Br)Cl - C - C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{stabil}$$

ist, vorwiegend aus dem Isomeren der letzten Formel. Dieser Gleichgewichtszustand wird ferner aus dem labileren lateralsymmetrischen Produkt bedeutend schneller erzeugt, als aus dem stabileren radialsymmetrischen. Derartige Processe können daher auch zur Bestimmung der Stabilität geometrisch isomerer Substanzen verwandt werden; so ergiebt sich z. B. durch quantitative Untersuchung des Endzustandes und Schätzung der Geschwindigkeit, mit der er aus jedem Isomeren hergestellt wird, dass von den beiden β-Chlorcrotonsäuren

$$\begin{matrix} CH_3 - C - Cl \\ \| \\ H - C - COOH \end{matrix} \quad \text{stabiler als} \quad \begin{matrix} CH_3 - C - Cl \\ \| \\ COOH - C - H \end{matrix},$$

während umgekehrt von den beiden α-Chlorcrotonsäuren

$$\begin{matrix} CH_3 - C - H \\ \| \\ COOH - C - Cl \end{matrix} \quad \text{stabiler als} \quad \begin{matrix} CH_3 - C - H \\ \| \\ Cl - C - COOH \end{matrix} \quad \text{ist.}$$

Digitized by Google

Dass Wärme die Tendenz zur Umlagerung befördert, ist im Princip leicht verständlich; weniger leicht erklärt sich die zweite Umlagerungsart, die scheinbar

Spontane Umwandlung geometrisch-isomerer Aethylenkörper durch contaktartig wirkende Substanzen.

Hiernach werden die labilen Isomeren durch gewisse Substanzen, welche keinen nachweislichen Antheil an der Reaction nehmen, mehr oder minder leicht und mehr oder minder vollständig in die stabilen Isomeren umgelagert.

Maleïnsäure verwandelt sich durch Brom und durch verschiedene Mineralsäuren in Fumarsäure und zwar je nach der Natur und Quantität der Contaktsubstanz und der Temperatur mit verschiedener Geschwindigkeit und mehr oder weniger vollständig; dasselbe gilt für die Salze der Maleïnsäure in Abhängigkeit von der Natur des Metalls beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff (71), während die Aether der Maleïnsäure durch Spuren von Jod quantitativ in Fumarsäureäther übergehen. Die hochmolekularen Glieder der ungesättigten Säuren, Oelsäure, Hypogaeasäure, Erucasäure u. s. w. liefern durch Spuren von salpetriger Säure die Stereoisomeren Elaïdinsäure, Gaïdinsäure, Brassidinsäure u. s. w. im Sinne der Umlagerung:

$$\begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-C-H \\ \| \\ COOH-C-H \\ \text{labil} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \\ \text{stabil.} \end{array}$$

So wird zwar nicht Maleïnsäure, wohl aber Maleïnamin- und Maleïnanilsäure durch Erhitzen mit Alkali in Fumarsäure, Citraconsäure (methylirte Maleïnsäure) bereits als solche in Mesaconsäure (methylirte Fumarsäure) umgelagert. Der letztere Vorgang ist allerdings unvollständig und umkehrbar: der stabile Endzustand tritt ein, wenn etwa 70% mesaconsaures und 30% citraconsaures Salz vorhanden sind. Danach sind also hier die Salze der stereoisomeren Säuren zur Umsetzung geneigter, als die freien Säuren; ebenso ist diese Umsetzung durch Eintritt eines Methyls nach beiden Richtungen hin erleichtert worden (72).

Spontane Configurationsänderung als Hinderniss der Configurationsbestimmung. Die nach Art katalytischer Vorgänge durch blosse Anwesenheit eines scheinbar indifferenten Stoffes verlaufenden Umlagerungen dürften, wie auf pag. 213 bereits angeführt, die wesentlichste Ursache sein, warum die Ermittelung der Configuration häufig erschwert wird oder sogar zu Widersprüchen zu führen scheint. Entgegen den Principien der Configurationsbestimmung erhält man namentlich bei Addition an acetylenartige Verbindungen neben den normalen plansymmetrischen Aethylenkörpern auch erhebliche Mengen der abnormen, aber stabileren axialsymmetrischen Isomeren: Acetylendicarbonsäure, $COOH\cdot C\equiv C\cdot COOH$, giebt bromirt nur 30% Dibrommaleïnsäure, aber 70% Dibromfumarsäure (73), Phenylpropiolsäure, $C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot COOH$, ein Gemenge der beiden stereoisomeren Dibromzimmtsäuren, $C_6H_5\cdot CBr:CBr\cdot COOH$ (74); die analog erhaltene Dichlorzimmtsäure reducirt sich, entgegen der Erwartung, nicht zu Isozimmtsäure, sondern zu gewöhnlicher Zimmtsäure (75) u. a. m. In solchen Fällen dürften also die Additions- oder Substitutionsvorgänge begleitet und sogar überwuchert werden durch intramolekulare Atomverschiebungen; die bereits an sich labileren Molekeln werden während ihrer Erschütterung durch die zur Reaction erforderlichen Stoffe oder gerade im Augenblicke der Reaction selbst besonders geneigt sein, die stabileren Configurationen anzunehmen. Der-

Digitized by Google

artige abnorm verlaufende Processe werden aber auch jedenfalls durch genauere Kenntniss der Bedingungen eingeschränkt werden, unter welchen Stereoisomere möglichst intakt bleiben. In der That hat bereits J. WISLICENUS nachgewiesen, dass Angelica- und Tiglinsäure nur dann glatt und quantitativ die ihnen zugehörigen Dibromide liefern, wenn das Brom in grossem Ueberschuss bei vollkommenem Lichtabschlusse und niederer Temperatur auf die beiden Säuren wirkt, während ohnedem stets bestimmte Mengen der stereoisomeren Dibromide entstehen. Diese Umlagerung vollzieht sich ferner nicht an den, wenn einmal entstandenen, unveränderlichen Dibromiden, sondern an den ursprünglichen Säuren während des Bromirungsprocesses; endlich entsteht auch alsdann, der Erwartung gemäss, aus der labilen Angelicasäure eine erheblichere Menge Tiglinsäuredibromid, als aus der stabileren Tiglinsäure Angelicasäuredibromid (76).

Versuche zur Erklärung des Vorganges der direkten Umlagerung. Die scheinbar spontane Umlagerung geometrisch isomerer Aethylenkörper durch contaktartig wirkende Substanzen hat J. WISLICENUS zuerst zu erklären versucht in Anlehnung unter die auf pag. 211 besprochenen, unter Aenderung der Constitution sich vollziehenden Uebergänge und zugleich auch in Berücksichtigung gewisser Uebergänge von Strukturisomeren, z. B. von primären in secundäre Alkylverbindungen. Danach würde die ungesättigte Verbindung zunächst unter Addition der Contaktsubstanz in eine gesättigte verwandelt, diese durch Drehung in die meistbegünstigte Configuration gebracht und in dieser Form durch Wiederausscheidung der addirten Molekel in eine ungesättigte Verbindung von gleicher Constitution, aber verschiedener Configuration, also in das Stereoisomere des ursprünglichen Körpers, verwandelt. Die Contaktsubstanz würde also stets regenerirt werden und daher gewissermaassen katalytisch wirken. Wenn z. B. Maleïnsäure durch Chlorwasserstoffsäure in Fumarsäure übergeht, so geschehe dies unter intermediärer Bildung von Chlorbernsteinsäure in folgenden Phasen, wobei die in Reaction tretenden Wasserstoffatome durch H' und H'' bezeichnet sind:

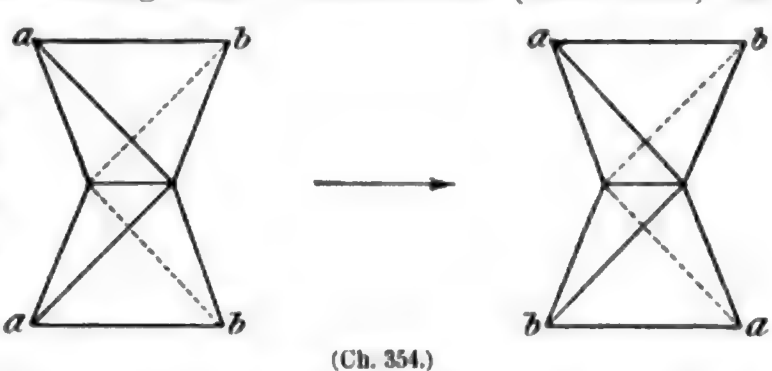
$$\begin{array}{c} \mathrm{COOH\cdot C\cdot H'} \\ \| \\ \mathrm{COOH\cdot C\cdot H} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{H''} \\ | \\ \mathrm{Cl} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H''} \\ \mathrm{COOH\cdot \dot{C}\cdot H'} \\ | \\ \mathrm{COOH\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot H} \\ \mathrm{Cl} \end{array};$$

$$\text{Drehung}\quad \begin{array}{c} \mathrm{H'} \\ \mathrm{H''\cdot \dot{C}\cdot COOH} \\ | \\ \mathrm{COOH\cdot \underset{\cdot}{C}\cdot H} \\ \mathrm{Cl} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H''\cdot C\cdot COOH} \\ \| \\ \mathrm{COOH\cdot C\cdot H} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{H'} \\ | \\ \mathrm{Cl} \end{array}$$

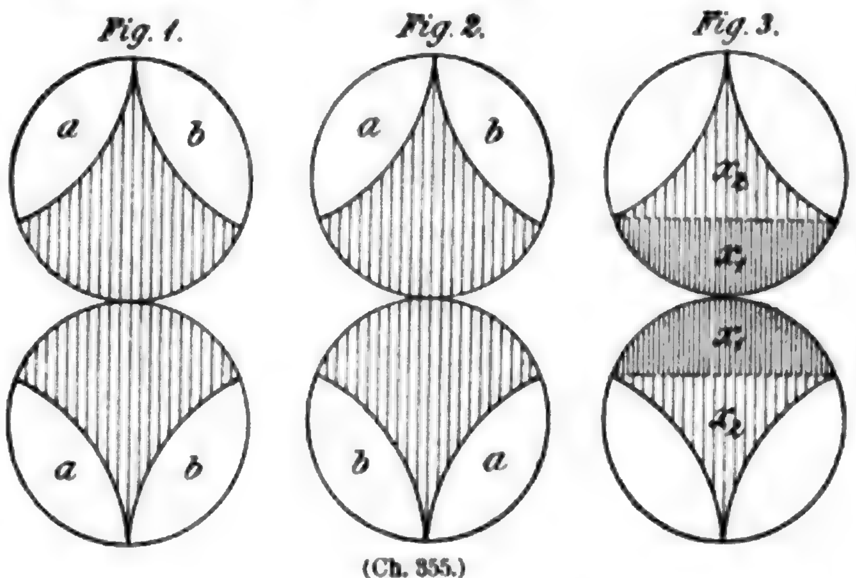
Allein da derartige Zwischenprodukte unter den betreffenden Reactionsbedingungen in den meisten Fällen nicht einmal spurenweise nachgewiesen worden sind, und da diese auf andere Weise isolirten vermeintlichen »Zwischenprodukte« ebenso wenig unter denselben Bedingungen in die betreffenden Aethylenkörper übergehen, so kann die obige Erklärung wenigstens nicht in vollem Umfange aufrecht erhalten werden. Dazu kommt, dass die doch analoge Umwandlung von geometrisch Isomeren durch Wärme keinesfalls unter Bildung von Contaktsubstanzen verläuft, dass sie also nicht durch Annahme von Zwischenprodukten, und überhaupt im Sinne der gegenwärtigen Valenzlehre nur äusserst gezwungen erklärt werden kann. Danach müssten gemäss den Symbolen (Fig. 354)

Digitized by Google

entweder die beiden Gruppen a und b direkt ihre Plätze vertauschen, was ganz unwahrscheinlich wäre, oder es müssten sich die doppelt gebundenen Kohlenstofftetraëder unter vorübergehender Lösung einer Valenzeinheit (einer Ecke) um 180° drehen, um dann wieder in der ursprünglichen Art zusammenzutreten. Allein diese Schwierigkeiten sind, gleich den Erklärungsversuchen für die Umwandlung von optischen Isomeren, wenigstens theilweise nur formeller Art, indem sie auf den durchaus hypothetischen Vorstellungen über die Valenz basiren; sie werden durch die auf pag. 188 gegebene Annahme WERNER's (77) im wesentlichen gehoben. Danach existiren keine gesonderten Valenzeinheiten, also auch keine wirklichen doppelten oder mehrfachen Bindungen; die Systeme von der Formel abCCab werden im Sinne des grössten Affinitätsaustausches in zwei Configurationen (Fig. 355), Fig 1 und 2, beständig sein, wobei der durch die vier Gruppen abgesättigte Affinitätsbetrag der kugelförmig gedachten Kohlenstoffatome durch Kugelsegmente abgegrenzt, der übrigbleibende, also zur Bindung der Kohlenstoffatome disponible Betrag schraffirt ist. Von diesem letzteren Bruchtheil der Affinität können sich aber nach Fig. 3 nur die mit x_1 bezeichneten Antheile unter allen Umständen gegenseitig absättigen, also der freien Rotation nicht hinderlich sein; die mit x_2 bezeichneten Antheile können sich dagegen nur in dem bereits dargestellten Zustande des Systems gegenseitig binden, sie verhindern also die freie Drehbarkeit der Kohlenstoffatome und machen die in Fig. 1 und 2 dargestellten Lagerungen zu gesondert existenzfähigen Isomeren. Dieser bereits an sich im Verhältniss zur Gesammtaffinität geringe Bruchtheil (x_2) derselben kann erstens durch Wärmestösse geschwächt, zweitens aber auch durch gewisse Substanzen (besonders im Zustande freier Ionen) theilweise in Anspruch genommen werden, ähnlich wie dies bei der Katalyse der Ester durch Säure nachweislich geschieht. Alsdann werden diese Affinitätsbruchtheile x_2 dem Bestreben der Gruppen a und b, die begünstigte Lagerung einzunehmen, nicht mehr widerstehen; die labile Configuration verwandelt sich ohne Zwischenprodukt in die stabile: die beiden Stereoisomeren können direkt in einander übergehen.



(Ch. 354.)



(Ch. 355.)

d) Configuration von Aethylenverbindungen ohne Stereoisomerie.

Wie bereits aus der auf pag. 51 enthaltenen Uebersicht hervorgeht, sind die beiden denkbaren Stereoisomeren in vielen und häufig gerade in den einfachsten

Digitized by Google

Fällen noch nicht dargestellt worden; sie fehlen z. B. bei den einfachen Dihalogensubstitutionsprodukten des Aethylens $CHX:CHX$ und bei dessen Dialkylderivaten, z. B. $CHCH_3:CHCH_3$, ebenso wie beim Diphenylderivat, dem Stilben, $CH\cdot C_6H_5:CH\cdot C_6H_5$. Besonders auffällig sind diese Erscheinungen in der Gruppe der ungesättigten Dicarbonsäuren: ausser den Anfangsgliedern (Fumar- und Maleïnsäure) existiren zwar noch die monomethylirten Verbindungen in den zwei Stereoisomeren als Mesaconsäure und Citraconsäure, aber die dimethylirten, oder allgemein die dialkylirten und diphenylirten Säuren, $C_xH_y\cdot C(COOH):C(COOH)C_xH_y$ sind trotz besonderen Bemühens bisher nie in den zwei Configurationen isolirt worden.

Die Configuration der bisher bekannten Dihalogen-Aethylene dürfte wohl wegen der grossen Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff radialsymmetrisch sein $\begin{array}{c} Cl - C - H \\ \Vert \\ H - C - Cl \end{array}$, wonach das lateralsymmetrische Isomere $\begin{array}{c} Cl - C - H \\ \Vert \\ Cl - C - H \end{array}$ sehr labil, bezw. nicht existenzfähig wäre. Mit Sicherheit lässt sich die Configuration der disubstituirten Dicarbonsäuren ermitteln: dieselben schliessen sich in jeder Hinsicht, besonders durch die leichte und hier sogar noch gesteigerte Anhydridbildung so vollständig an die Maleïnsäure an, dass man ihnen die »maleïnoïden« Configurationen zuzuschreiben hat, während die »fumaroïden« Isomeren kaum oder gar nicht beständig sind. Es ist also

$$\begin{array}{c} C_xH_y - C - COOH \\ \Vert \\ C_xH_y - C - COOH \end{array} \quad \text{einzig bekannt und} \quad \begin{array}{c} C_xH_y - C - COOH \\ \Vert \\ COOH - C - C_xH_y \end{array} \quad \text{unbekannt.}$$

Diese Thatsache kann auch so ausgedrückt werden, dass in diesem Falle die Kohlenwasserstoffradikale aus vorläufig noch unbekannten Gründen räumlicher Art die Bildung der lateralsymmetrischen Configuration begünstigen. Man hat also hier ein besonders deutliches Beispiel des Einflusses der Constitution auf die Configuration.

Uebrigens lassen sich bisweilen die bisher nichtisolirbaren Configurationen wenigstens indirekt nachweisen. Wenn Pyrocinchonsäure = dimethylirte Maleïnsäure durch Reduction in alkalischer Lösung nicht nur die gemäss der folgenden Gleichung zu erwartende intramolekular inaktive Dimethylbernsteinsäure liefert:

$$\begin{array}{c} C_3H - C - C\ ONa \\ \Vert \\ CH_3 - C - COONa \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3 - C - COONa \\ | \\ CH_3 - C - COONa \\ | \\ H \end{array},$$

sondern auch die zweite, racemische Dimethylbernsteinsäure (s. pag. 192), so muss, ähnlich wie Citraconsäure hierbei nachweislich partiell in Mesaconsäure übergeht (s. pag. 215), auch hier in Folge spontaner Umwandlung vorübergehend dimethylfumarsaures Salz erzeugt worden sein; denn nur aus diesem kann die zweite Dimethylbernsteinsäure entstehen:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - COONa \\ \Vert \\ CH_3 - C - COONa \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 - C - COONa \\ \Vert \\ COONa - C - CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3 - C - COONa \\ | \\ COONa - C - CH_3 \\ | \\ H \end{array}$$

Digitized by Google

2. Stereochemie der gesättigten Verbindungen.

Die Thatsache, dass Stereoisomerie bei Methanderivaten nicht in der Art, wie bei Aethylenderivaten beobachtet wird, ist bereits durch die allgemeinen Entwicklungen erläutert worden: wegen der freien Drehbarkeit einfach gebundener Atome um ihre Verbindungsaxe können nur begünstigte und weniger begünstigte Formen als mehr oder weniger stabile Phasen der intramolekularen Atombewegung angenommen werden. Dass die Stereoisomerie der ungesättigten Verbindungen bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen zur Identität führt, wird dadurch dargethan, dass aus Fumarsäure und Maleïnsäure auch bei den grössten Vorsichtsmaassregeln durch Reduction ein- und dieselbe Bernsteinsäure hervorgeht; die Configurationen

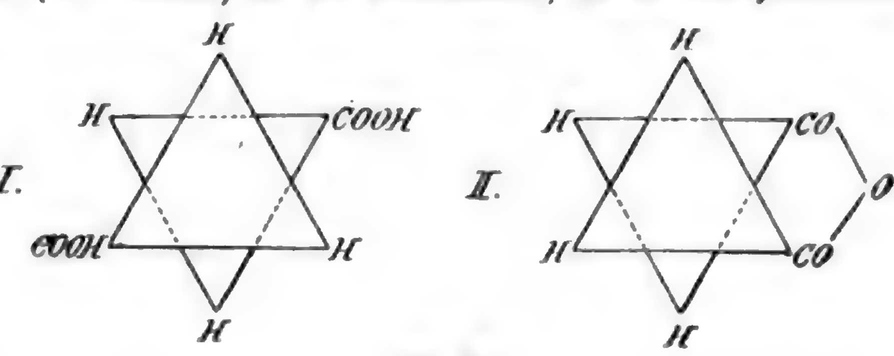
$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H-C-COOH} \\ | \\ \mathrm{COOH-C-H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H-C-COOH} \\ | \\ \mathrm{H-C-COOH} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

entsprechen also nicht isomeren Formen; die letztere, weniger begünstigte Configuration der primär aus Maleïnsäure entstehenden Bernsteinsäure verwandelt sich spontan durch Drehung in die begünstigtere Configuration der direkt aus Fumarsäure gebildeten. — Trotzdem würde es der Theorie durchaus nicht widersprechen, wenn gewisse gesättigte Molekeln unter Umständen in diesen verschiedenen Phasen fixirt werden könnten; sie würden sich alsdann freilich durch die geringsten Einflüsse in einander umwandeln und sich daher nicht wie Isomere, sondern nur wie »Modifikationen« verhalten. Vielleicht dürften die zwei sehr leicht in einander überführbaren Formen der Dibrompropionsäure (78), $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH$, und die drei Formen der α-Phenylhydrozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$ (79), in diesem Sinne zu deuten sein. — Wichtiger für die Stereochemie der gesättigten Verbindungen ist die

a) Bestimmung der begünstigten bezw. einzig stabilen Atomgruppirung.

Dieselbe ist am eingehendsten innerhalb der Gruppe der gesättigten Dicarbonsäuren von Auwers, V. Meyer u. a., namentlich aber von Bischoff durchgeführt worden.

Die Bernsteinsäure selbst erinnert durch ihre geringe Anhydrisirungstendenz und ihre geringe Stärke (K = 0·0068) an die Fumarsäure; sie ist also jedenfalls in der Configuration mit Gegenstellung der beiden Carboxyle stabil, oder vielleicht sogar mit »Zwischenstellung« der Carboxyle zu den beiden Wasserstoffatomen der anderen Wasserstoffgruppe; sie kann danach durch das in der Richtung der Verbindungsachse zu betrachtende Symbol I, dagegen ihr Anhydrid als Maleïnsäure-ähnlich durch Symbol II wiedergegeben werden (Fig. 356).



(Ch. 356.)

Führt man indess Alkoholradicale ein, so geschieht ganz dasselbe, wie bei den ungesättigten Säuren; wie die dimethylirte Säure $COOH \cdot CCH_3 : CCH_3 \cdot COOH$ nur in maleïnoïder Configuration besteht und sich im freien Zustande spontan anhydrisirt, so geht auch bei den alkylirten Bernsteinsäuren mit zunehmender Zahl der Alkyle ihr ursprünglich fumaroïder Charakter mehr und mehr in den maleïnoïden über: die Säuren werden immer stärker (80) und ihre Neigung sich zu anhydrisiren immer grösser; ihre Carboxyle rücken sich also immer näher; die maleïnoide Configuration wird immer begünstigter und ist in der Tri- und Tetramethylbernsteinsäure mit fast spontaner Anhydrisirung einzig stabil (81).

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - COOH \\ | \\ CH_3 - C - COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

oder

CH₃ — CH₃, COOH — CH₃, COOH — CH₃

(Ch. 357.)

Ganz ähnliche Beziehungen zeigen sich zwischen der Glutar-, Adipin- und Pimelinsäure, $COOH-(CH_2)_n-COOH$, und ihren Alkylderivaten; desgleichen zwischen der Laevulinsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und ihren Monalkylderivaten, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, welch' letztere ebenfalls leicht in Wasser und innere Anhydride, d. i. ungesättigte Laktone

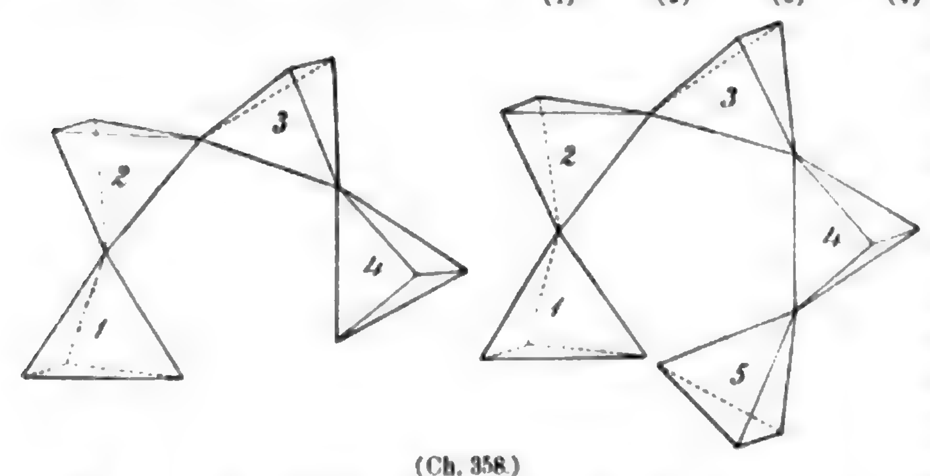
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = C(CH_3) - CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; O \text{———————} CO \end{array}$$

zerfallen. Diese Erscheinungen und speciell der Einfluss der Alkoholradicale auf die Configuration werden nach BISCHOFF's »dynamischer Hypothese« (182) dadurch bedingt, dass die Alkyle mit benachbarten Carboxylen in Collision gerathen, und deshalb die Configuration mit Nachbarstellung der Carboxyle begünstigen.

Auch bei anderen gesättigten Verbindungen lässt sich aus ihrem Verhalten auf die Entfernung gewisser Atomgruppen und damit bis zu einem gewissen Grade auf ihre Configuration schliessen. Dies gilt zunächst für die

b) Configurationen von Kohlenstoffketten

bezw. für die gegenseitige Entfernung der Kohlenstoffatome in der Molekel eines beliebigen Fettkörpers. Diese Beziehungen mögen an den einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe, an den gesättigten Kohlenwasserstoffen, entwickelt werden. Die Strukturformel eines Paraffins $\underset{(1)}{CH_3} - \underset{(2)}{CH_2} - \underset{(3)}{CH_2} \cdot \underset{(4)}{CH_2} - \underset{(5)}{CH_2} \; \ldots\ldots \; \underset{(n)}{CH_3}$ giebt insofern geradezu ein unrichtiges Bild der intramolekularen Entfernungen, als danach z. B. C_1 (bezw. die an C_1 gebundenen Gruppen) zu C_2 in näherer Beziehung stehen müssten, als zu C_3, u. s. w. Veranschaulicht man sich



(Ch. 358.)

indess die Configuration derartiger Paraffine nach der Tetraëdertheorie, so erhält man z. B. für Butan und Pentan die Symbole (Fig. 358), welche wenigstens be-

Digitized by Google

stimmte Phasen der intramolekularen Rotation darstellen; die Molekeln C_4H_{10} und C_5H_{12} werden also sicher bisweilen in diesen Configurationen vorhanden sein. In denselben verhalten sich auf Grund der Tetraëderdimensionen die Entfernungen der ersten Tetraëderecke zu den vier anderen, durch Drehung in grösste Nähe gebrachten Tetraëderecken wie

$$1 : 1{\cdot}02 : 0{\cdot}67 : 0{\cdot}07,$$

welche Verhältnisse natürlich angenähert die gegenseitigen Entfernungen der an die Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen darstellen.

Dementsprechend verlaufen in der That fast alle intramolekularen Reactionen der gesättigten Verbindungen; sie vollziehen sich schwierig zwischen scheinbar benachbarten Gruppen, in der sogen. α-Stellung, bisweilen zwischen den Complexen 1 und 3, d. i. in der β-Stellung, aber besonders häufig und leicht, und bisweilen sogar spontan, zwischen den Complexen 1 und 4 sowie 1 und 5, also in γ- und δ-Stellung.

So verläuft in diesem Sinne die Bildung von Alkylenoxyden aus Chlorhydrinen (83) $C_nH_{2n}{<}^{OH}_{Cl} = C_nH_{2n}O + HCl$; so verläuft die Bildung von Laktonen aus Oxysäuren $C_nH_{2n}{<}^{OH}_{COOH} = C_nH_{2n}{<}^{O}_{CO}{>} + H_2O$, welche bekanntlich bei α-Oxysäuren nie, bei β-Oxysäuren nur ausnahmsweise, aber bei γ- und δ-Oxysäuren äusserstleicht eintritt (84).

So zerfallen nicht α- oder β-Amidosäuren, sondern nur γ- und δ-Amidosäuren leicht, bezw. spontan in Wasser und Laktame (Pyrrolidone und Piperidone); so verläuft die Bildung von Säureanhydriden aus Dicarbonsäuren

$$C_nH_{2n}{<}^{COOH}_{COOH} = C_nH_{2n}{<}^{CO}_{CO}{>}O + H_2O$$

bekanntlich weder bei Oxalsäure, noch bei Malonsäure, sondern nur bei Bernsteinsäure und Glutarsäure, also wenn sich das eine Carboxyl zum anderen in γ- oder δ-Stellung befindet.

Die Configuration wird natürlich auch hier durch Aenderung der Constitution beeinflusst; daher werden die obigen Reactionen bei Substitutionsprodukten variirt, indem der Substituent die zur intramolekularen Zersetzung nothwendige Atomgruppirung entweder begünstigt oder verhindert. So begünstigen und beschleunigen die Alkoholradicale nicht nur die Anhydrisirung der Dicarbonsäuren, sondern auch die Laktonisirung der Oxysäuren (85); so wirkt bei den Oxydicarbonsäuren das eine Carboxyl in Folge des elektrischen Gegensatzes günstig auf die Bildung von Laktoncarbonsäuren (86) u. s. w. Ebenfalls auf ähnliche Ursachen ist nach Wislicenus (87) der charakteristische Zerfall β-halogenisirter Säuren durch Natriumcarbonat zurückzuführen:

$$COONa \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot R = CO_2 + NaBr + CH_2{:}CH \cdot R$$

gegenüber der Beständigkeit der strukturisomeren α-Halogensäuren; man ersieht aus dem Modell, dass sich das Natrium der Gruppe COONa im ersteren Falle dem Halogen viel mehr nähern kann, als im letzteren.

Wenn zum Schlusse noch auf den leichten Uebergang der γ-Diketone und verwandter Verbindungen in ringförmige Furfuran-, Pyrrol- und Thiophenderivate aufmerksam gemacht wird:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \cdot R \\ | \\ CH_2 - CO \cdot R \end{array} = \begin{array}{l} CH - CR \\ | \\ CH - CR \end{array}{>}(O, NH, S) + H_2O,$$

so geschieht dies auch, weil man dadurch unmittelbar zu den Erscheinungen der

Digitized by Google

Ringschliessung zwischen Kohlenstoffatomen und damit zu dem folgenden Abschnitte gelangt.

3. Stereochemie ringförmiger Verbindungen.

a) Allgemeines.

Räumliche Anschauungen über Bildung und Configuration der Kohlenstoffringe im allgemeinen lassen sich ebenfalls auf Grund der Tetraëdertheorie entwickeln, und zwar am anschaulichsten und in einfachster Ausdrucksweise, wenn man gemäss der Fiction von Valenzeinheiten als gesonderten und gerichteten Einzelkräften die Annahme macht, dass die vier an sich nach den Ecken eines regulären Tetraëders hin gerichteten 4 Kohlenstoffvalenzen aus dieser normalen Lage »abgelenkt« werden können, dadurch aber eine mit der Grösse des Ablenkungswinkels steigende Spannung innerhalb der Molekel hervorrufen: Spannungstheorie v. BAEYER's (88). Diese Vorstellung ist bereits zur Erklärung des Verhaltens der Aethylenkörper als Dimethylenverbindungen anwendbar; besonders aber zur Gewinnung von Anhaltspunkten über die allgemeine

Configuration der Polymethylene oder Cyclane $(CH_2)_n$.

Da die Annahme von Valenzkräften, welche unter einem Winkel einwirken, nicht wohl statthaft ist, so werden die Valenzen in Körpern mit mehrfacher Bindung parallel gerichtet und bei solchen mit ringförmiger Bindung mehr oder weniger aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt sein. Die Grösse dieses Ablenkungswinkels ist danach angenähert ein Maass für die Spannung, und umgekehrt für die Beständigkeit der Ringe. Während beim Methan je zwei Valenzrichtungen als zwei vom Mittelpunkte nach zwei regulären Tetraëderecken gerichtete Gerade einen Winkel von 109° 28′ bilden, nimmt derselbe, unter der später wahrscheinlich gemachten Voraussetzung, dass alle Kohlenstoffatome (Tetraëdermittelpunkte) eines Polymethylens in einer Ebene liegen, in der Reihe der Polymethylene folgende Werthe an:

Dimethylen	Trimethylen	Tetramethylen	Pentamethylen	Hexamethylen
CH_2 ‖ CH_2	CH_2 / CH_2—CH_2 (Ring)	CH_2—CH_2 / CH_2—CH_2 (Ring)	CH_2 / CH_2 CH_2 / CH_2—CH_2 (Ring)	CH_2—CH_2 / CH_2 CH_2 / CH_2—CH_2 (Ring)
+ 54° 44′	+ 24° 44′	+ 9° 34′	+ 0° 44′	— 5° 16′

Danach enthalten die Aethylenkörper die stärkste Ablenkung der Valenzen, also die stärkste Spannung oder den lockersten Ring, der dementsprechend bereits durch Jod gesprengt wird. Der Trimethylenring ist fester, wird aber noch durch Bromwasserstoff gespalten, während die übrigen Ringe in Form obiger Wasserstoffverbindungen überhaupt nicht mehr direkt geöffnet werden können. Diese Verhältnisse lassen sich auch durch die auf pag. 220 befindlichen Symbole anschaulich darstellen; man erkennt, dass es des geringsten Kraftaufwandes zur Bildung des Fünfringes, und des grössten zur Bildung des Zweiringes bedarf. Auch aus kalorimetrischen Untersuchungen (89) ergeben sich ähnliche, freilich nicht völlig übereinstimmende Resultate. Danach ist zur Schliessung des Tetramethylenringes der grösste, zu der des Di- und Trimethylenringes nahezu derselbe, etwas geringere Energieaufwand nöthig, während es zur Erzeugung des Penta- und Hexamethylens weit weniger Energie bedarf.

Die Configuration der Polymethylene, $(CH_2)_n$, ist höchst wahrscheinlich gleichartig und der des Aethylens selbst analog: sämmtliche Kohlenstoffatome

Digitized by Google

befinden sich in einer Ebene, der Ringebene, und sämmtliche an die Kohlenstoffatome gebundenen (Wasserstoff-) Atome in zwei zu beiden Seiten der Ringebene befindlichen parallelen Ebenen. Diese Annahme wird für Tri-, Tetra- und Pentamethylen bereits durch die Spannungstheorie wahrscheinlich gemacht, da nur unter dieser Bedingung die Kohlenstoffvalenzen am wenigsten abgelenkt werden; sie wird aber auch experimentell gestützt durch die später zu behandelnden Isomerieverhältnisse, welche denen der Aethylenkörper analog sind. Für das Hexamethylen könnten indess die Verhältnisse etwas anders liegen. Da sich sechs in der oben angedeuteten Art durch je eine gemeinsame Ecke verbundene Tetraëder direkt zu einem Ringe zusammenschliessen lassen, so könnte man annehmen, dass die Valenzen der den Sechsring bildenden Kohlenstoffatome gar nicht aus ihrer ursprünglichen Lage abgelenkt werden. Alsdann könnten zwei verschiedene Configurationen, beide allerdings ohne Kohlenstoff-Ringebene, bestehen; nämlich erstens eine unbewegliche, symmetrische, mit regelmässiger Vertheilung der sechs Kohlenstoffatome auf zwei parallele Ebenen und Vertheilung der zwölf Wasserstoffatome auf drei parallele Ebenen; sodann zweitens eine bewegliche, asymmetrische Configuration ohne bestimmt fixirte Lage der Kohlen- und Wasserstoffatome. Nach dieser Auffassung SACHSE's würden bereits bei symmetrischer Configuration zwei stereoisomere Monosubstitutionsprodukte bestehen; zu Gunsten derselben wird angeführt, dass die sogen. Hexanaphtencarbonsäure zwar als eine Hexahydrobenzoësäure $C_6H_5 \cdot COOH, H_6$ anzusehen, dennoch aber von dem direkten Reductionsprodukt der Benzoësäure verschieden sei.

Configuration der Polymethine $(CH)_n$ und benzolähnlichen Ringe.

Der Ablenkungswinkel der drei Kohlenstoffvalenzen aus ihrer ursprünglichen Richtung in parallele Lage beträgt für das Acetylen $HC \equiv CH$ 70° 32′, bedeutet also eine noch grössere Spannung oder eine noch geringere Beständigkeit. Die Acetylenmolekel selbst darf als plan bezeichnet werden, insofern als ihre Kohlen- und Wasserstoffatome in einer Ebene liegen. Analog sind höchst wahrscheinlich auch die Molekeln der übrigen Polymethine und benzolähnlichen Ringe (Benzol, Naphtalin, Phenanthren u. s. w.) configurirt: Sämmtliche Atome liegen in der Ringebene selbst. Der Beweis für diese Configuration von grösster Symmetrie kann allerdings nur indirekt geliefert werden; er liegt in dem Fehlen jeder Art von Stereoisomerie bei allen Substitutionsprodukten der Polymethine, bezw. in der Erfolglosigkeit der besonders zu diesem Zwecke angestellten Spaltungsversuche, namentlich bei Benzolderivaten (91).

Diese hier auf Grund der üblichen Valenzlehre entwickelten Vorstellungen sind von WUNDERLICH (92) unter der Annahme präciser gestaltet worden, dass den Atomen eine bestimmte Form, und dem Kohlenstoffatom speciell die Tetraëderform zukomme. Auch nach WERNER's mehrfach herangezogenen Ansichten über Valenz und Affinität kommt man zu bestimmteren und befriedigenderen Vorstellungen über diese Verhältnisse. Doch kann auf beide hier nur verwiesen werden; ebenso auf eine rein geometrische Anschauungsweise HERRMANN's, bei welcher jede Voraussetzung über die Natur des Kohlenstoffatoms ausgeschlossen wird (93).

b) Geometrische Isomerie bei Polymethylenderivaten

ist in ganz ähnlicher Weise wie bei den Aethylenderivaten vorhanden, da die freie Drehbarkeit der Kohlenstoffatome durch die ringförmige Bindung ebenso

Digitized by Google

aufgehoben wird, wie durch die Doppelbindung. Wie man die stereoisomeren Aethylenkörper definiren kann als Verbindungen mit verschiedener Orientirung der Atome in Bezug auf die Ebene der Doppelbindung, so bestehen stereoisomere Polymethylenverbindungen mit verschiedener räumlicher Lagerung der Atome in Bezug auf die Ringebene und speciell zwei stereoisomere Disubstitutionsprodukte, je nachdem zwei Wasserstoffatome auf ein und derselben Seite oder auf beiden Seiten der Ringebene substituirt werden.

Die bisher bekannten wichtigsten stereoisomeren Polymethylenderivate gliedern sich nur in wenige Gruppen und gehören ganz vorwiegend der Hexamethylenreihe an. Von hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen sind bekannt zwei Dihydroterpene = Methylisopropyl-Hexamethylene, von Halogenderivaten zwei Benzolhexachloride, $C_6H_6Cl_6$ (94). und von Hydroxylderivaten zwei synthetisch neben einander entstehende p-Dioxyhexamethylene = Chinite, $C_6H_{10}{(OH)_1 \atop (OH)_4}$ (96), sowie verschiedene Hexaoxy-Hexamethylene: zwei Inosite $C_6H_6(OH)_6$ (95) und zwei Pinite $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, vor allem aber zahlreiche stereoisomere Polymethylencarbonsäuren. Letztere sind im allgemeinen der Maleïnsäure und Fumarsäure vergleichbar, was für beliebige Ringe folgendermaassen veranschaulicht wird.

```
H      H                    H         H
|      |                    |         |
C ==== C        (CH2)n (—C ------- C—) (CH2)n
|      |                    |         |
COOH COOH                  COOH    COOH
Maleïnsäure            Maleïnoide oder Cis-Säure

COOH H                     COOH      H
|      |                    |         |
C ==== C        (CH2)n (—C ------- C—) (CH2)n
|      |                    |         |
H     COOH                  H       COOH
Fumarsäure             Fumaroïde oder Trans-Säure.
```

In der That kann man Maleïnsäure-ähnliche, d. i. leichter lösliche, niedriger schmelzende, stärkere Säuren und Fumarsäure-ähnliche, d. i. schwerer lösliche, höher schmelzende, schwächere Säuren unterscheiden. Letztere entstehen aus jenen durch direkte Umlagerung, z. B. durch Erhitzen mit Salzsäure, sind also stabiler, während erstere, die labileren maleïnoiden Formen in der Regel die direkten Hydrirungsprodukte der Polymethincarbonsäuren sind. Als Beispiele dienen je zwei strukturidentische Di- und Tricarbonsäuren des Trimethylens (97), zahlreiche Hexamethylendicarbonsäuren, vor allem die Hexahydroderivate der Phtalsäure (98) und Terephtalsäure (99), sowie die zuerst bekannt gewordenen Hexahydromellithsäuren (100), alle von den vorerwähnten Eigenschaften. Nur bezüglich der Anhydridbildung weichen diese Säuren unter einander und von Fumar- und Maleïnsäure nicht unerheblich ab, was aber gerade aus ihrer specifischen Configuration bezw. aus der verschiedenen Entfernung der beiden Carboxyle von einander hervorgeht. So geben zwar die Cis-Dicarbonsäuren mit Nachbarstellung der Carboxyle (z. B. Cis-Hexahydrophtalsäure) selbstverständlich ebenso leicht Anhydride, wie die Maleïnsäure, nicht aber diejenigen Cis-Dicarbonsäuren, deren Carboxyle durch verschiedene Kohlenstoffatome getrennt sind, z. B. Cis-Hexahydroterephtalsäure, entsprechend den Symbolen

Digitized by Google

Cis-Hexahydrophthalsäure anhydrisirbar

Cis-Hexahydroterephthalsäure nicht anhydrisirbar.

Bemerkenswerther ist das umgekehrte: dass nämlich gewisse Trans-Dicarbonsäuren, also fumaroïde Formen, besondere Anhydride bilden, welche von denen der isomeren Cis-Säuren verschieden sind und in diese umgewandelt werden. Diese Anhydrisirung tritt nur dann ein, wenn die betreffenden Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, und auch dann nur unter gewissen Bedingungen.

So lassen sich beide stereoisomeren Hexahydrophtalsäuren

Cis-Säure

Trans-Säure

zwar in gesonderte stereoisomere Anhydride überführen, aber von den analogen stereoisomeren Trimethylendicarbonsäuren:

Cis-Säure

Trans-Säure

lässt sich die letztere ebensowenig anhydrisiren wie die Fumarsäure selbst. Diese Verhältnisse erklären sich folgendermaassen (101):

Wie aus der Betrachtung der räumlichen Tetraëdermodelle ersichtlich ist, bilden die mit Carboxyl verbundenen Valenzeinheiten der beiden Kohlenstoffatome in der Fumarsäure einen Winkel von 180° mit einander (Fig. 359), während derselbe in der fumaroïden Hexahydrophtalsäure, in Folge der Ersetzung der Doppelbindung (des C_2-Ringes) durch den C_6-Ring nur wenig mehr als 109° beträgt, also dem der ursprünglichen Tetraëderrichtungen nahezu gleich ist. Die entsprechenden Carbonsäuren des Tri-, Tetra- und Pentamethylens vermitteln zwischen diesen beiden Extremen. In den Ringen mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome wird der betreffende Winkel und damit auch die Entfernung der beiden Carboxyle immer geringer. Daher geben Trans-Dimethylendicarbonsäure = Fumarsäure und Trans-Trimethylendicarbonsäure im Gegensatz zur Hexahydrophtalsäure keine gesonderten Anhydride; die Spannung der zu bildenden Anhydridbrücke wäre zu bedeutend.

(Ch. 359.)

Digitized by Google

Gleichzeitiges Auftreten geometrischer Isomerie und molekularer Asymmetrie bei Polymethylenderivaten.

Während bei geometrisch-isomeren Aethylenverbindungen molekulare Asymmetrie wegen der Abwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome nicht auftreten kann, ist dieselbe bei geometrisch-isomeren Polymethylencarbonsäuren vorhanden. Wegen der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome liegen die Verhältnisse ähnlich, wie bei den Weinsäuren und besonders bei den Dialkylbernsteinsäuren, welchen die Polymethylencarbonsäuren als gesättigte Verbindungen am nächsten stehen.

Zunächst tritt die Strukturanalogie — z. B. zwischen Dimethylbernsteinsäure und Hexahydrophtalsäure — folgendermaassen hervor:

$$CH_3\diagdown \mathit{C}H\cdot COOH - \mathit{C}H\cdot COOH \diagup CH_3 \qquad \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{———————} CH_2 \diagdown \\ CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\ \diagdown \mathit{C}H\cdot COOH - \mathit{C}H\cdot COOH \diagup \end{array}$$

Dimethylbernsteinsäure — Hexahydrophthalsäure

Stereochemisch ist danach die Cis-Hexahydrosäure vergleichbar der inaktiven, nicht spaltbaren Dimethylbernsteinsäure (bezw. der inaktiven Weinsäure)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COOH - \mathit{C} - H \\ | \\ COOH - \mathit{C} - H \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ COOH - \mathit{C} - H \quad CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ COOH - \mathit{C} - H \quad CH_2 \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array};$$

die Trans-Säure ist dagegen analog der durch Racemisirung inaktiven, spaltbaren, aber bisher noch nicht gespaltenen Dimethylbernsteinsäure (bezw. der Traubensäure), und besteht daher in zwei Spiegelbild-Configurationen:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COOH - \mathit{C} - H \\ | \\ H - \mathit{C} - COOH \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ COOH - \mathit{C} - H \quad CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ H - \mathit{C} - COOH \; CH_2 \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array};$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H - \mathit{C} - COOH \\ | \\ COOH - \mathit{C} - H \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ H - \mathit{C} - COOH \; CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ COOH - \mathit{C} - H \quad CH_2 \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array};$$

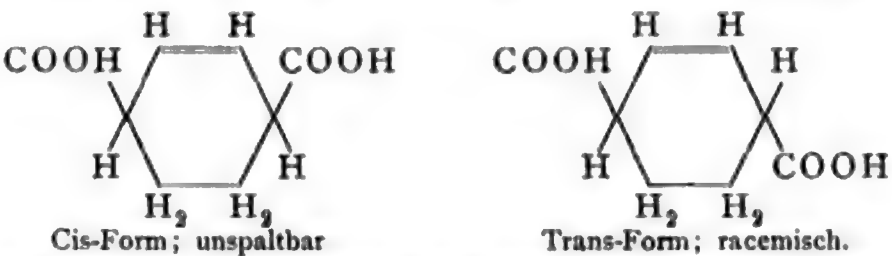
Danach sind die maleïnoïden Cis-Säuren inaktiv durch intramolekulare Compensation, die fumaroïden Trans-Säuren inaktiv durch extramolekulare Compensation. Erstere sind also nicht spaltbar, letztere müssten gespalten werden können, obgleich dies bisher ebenso wenig gelungen ist, wie bei den analogen Dialkylbernsteinsäuren. Dass indess optische Aktivität auch bei ringförmigen Verbindungen und besonders bei hydroxylhaltigen, vorkommt, wird durch die Existenz von Rechts- und Links-Inosit $(CH\cdot OH)_6$ dargethan.

c) Geometrische Isomerie ringförmiger Substanzen mit Doppelbindungen

ist bisher fast nur bei partiell hydrirten Benzol- und einigen analogen Naphtalinderivaten bekannt und im allgemeinen der letztbesprochenen Isomerie sehr ähnlich. Derartige Verbindungen, vor allem die durch v. BAEYER's Untersuchungen bekannt

Digitized by Google

gewordenen zahlreichen Di- und Tetrahydroderivate der Benzoldicarbonsäuren bestehen in Stereoisomeren von derselben Art, wie die Hexahydroderivate; so hat man also z. B.



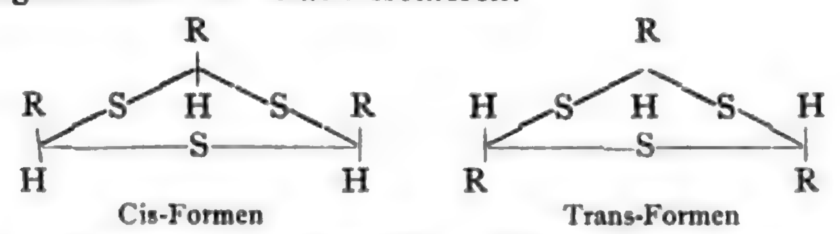
Cis-Form; unspaltbar Trans-Form; racemisch.

So geben auch die Trans-Formen der Dihydrophtalsäure und Tetrahydrophtalsäure besondere Anhydride, die sich in die der Cis-Säuren umwandeln lassen u. s. w.

Die räumliche Lagerung der Kohlenstoffatome in derartigen »gemischten« Ringen steht noch nicht fest; es ist aber wahrscheinlich, dass hier im Gegensatze zu den Polymethylenen und Polymethinen eine Ringebene nicht vorhanden ist. Die hierdurch bedingten stereochemischen Verhältnisse werden vielleicht znr Erklärung gewisser Erscheinungen namentlich in der Gruppe der Terpene und Campher dienen können.

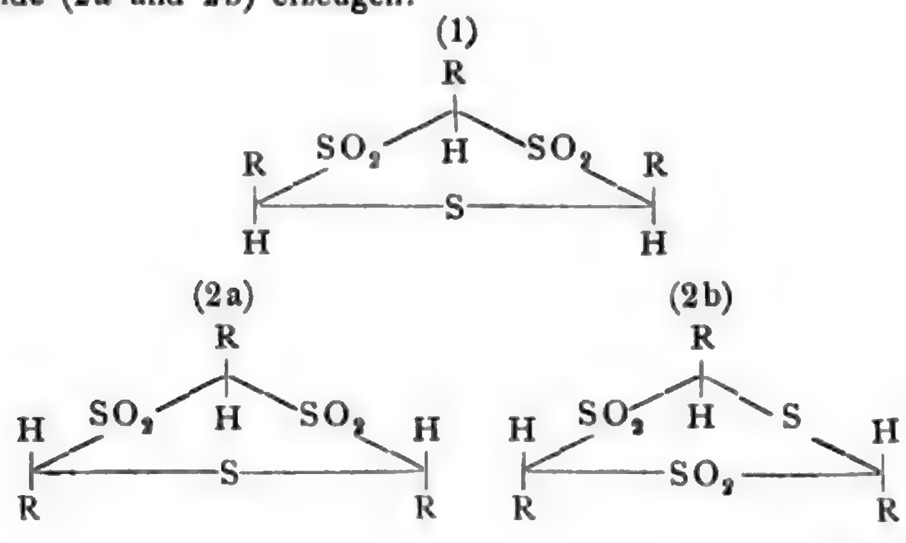
d) Geometrische Isomerie bei polymethylenähnlicheu Verbindungen, d. i. bei Derivaten gesättigter, aber nicht nur aus Kohlenstoffatomen zusammengefügter Ringe liegt vor bei den asymmetrischen Piperazonen von der Formel $C_6H_5 \cdot N{<}{CH(R) - CO \atop CO - CH(R)}{>}N \cdot C_6H_5$, welche wegen ihrer zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome wie die Dialkylbernsteinsäuren in zwei Isomeren bestehen (103), sowie bei den Trithioaldehyden, $(R \cdot CHS)_3$, als Derivaten des Trithiomethylens, $CHR{<}{S - CHR \atop S - CHR}{>}S$ (104), deren Kohlenstoff-Schwefelring die bei den Polymethylenen entwickelten Verhältnisse aufweist:

Die Configurationen der beiden Isomeren:



Cis-Formen Trans-Formen

sind dadurch bestimmt worden, dass die niedriger schmelzenden, unbeständigen Cis-Derivate unter partieller Oxydation nur ein einziges Disulfonsulfid (1), die höher schmelzenden, beständigen Trans-Derivate hierbei aber zwei stereoisomere Disulfonsulfide (2a und 2b) erzeugen:



B. Geometrische Isomerie des Stickstoffs.

Theorie.

Die geometrische Isomerie der Stickstoffverbindungen (105) ist der der Aethylenverbindungen vergleichbar; sie beruht, in der Ausdrucksweise der Valenzlehre, darauf, dass die drei Valenzeinheiten des Stickstoffatoms in gewissen Stickstoffverbindungen nicht in einer Ebene liegen. Allein diesen Bedingungen, welche bei dem vierwerthigen Kohlenstoffatom stets vorhanden sind, wird für das dreiwerthige Stickstoffatom nur in gewissen Fällen genügt; im Gegentheil sind, wie bereits auf pag. 200 dargethan, wegen des Fehlens der Spiegelbild-Isomerie bei allen einfachen, asymmetrischen Ammoniakderivaten die Valenzen des Stickstoffatoms an sich wahrscheinlich in einer Ebene gelegen. Unter welchen Umständen der berührte Fall eintritt und zu geometrischer Isomerie führt, ergiebt sich am deutlichsten durch folgende Betrachtung: Bei der Aequivalenz zwischen der Methingruppe (CH)''' und dem dreiwerthigen Stickstoff (N)''' können in allen Polymethinen einzelne Gruppen CH durch N ersetzt werden; dem Acetylen CH ≡ CH entsprechen die Blausäure CH ≡ N, bezw. die Cyanverbindungen; dem Benzol $(CH)_6$ das Pyridin $(CH)_5N$, die Diazine $(CH)_4N_2$ u. s. w. Da nun hier drei nach den Ecken eines Tetraëders hin gerichtete Valenzeinheiten des Kohlenstoffs durch drei Valenzeinheiten des Stickstoffs vertreten werden, so sind bei derartigen Stickstoffverbindungen die drei Valenzeinheiten des Stickstoffatoms nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird (vergl. Fig. 360):

CH ≡ CH = [Tetraëder: CH oben, CH unten]; CH ≡ N = [Tetraëder: CH oben, N unten] u. s. w.

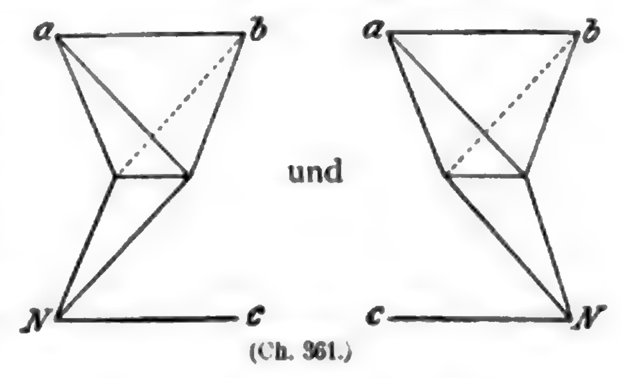
(Ch. 360.)

Raumisomerie ist natürlich bei diesen nitrilartigen Verbindungen ebenso wenig möglich, wie bei den acetylenartigen Körpern.

Allein in den Aethylenverbindungen abC:Ccd kann ebenfalls eine Gruppe, z. B. (Cd), durch N vertreten werden; so ergeben sich Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff von der Formel abC:Nc. Und wie die Körper mit Kohlenstoff-Doppelbindung in zwei Configurationen bestehen, so existiren stereoisomere Körper mit Kohlenstickstoff-Doppelbindung, gemäss den Configurationen:

$$\begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ d-C-c \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ c-C-d \end{matrix} ; \quad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ N-c \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ c-N \end{matrix}$$

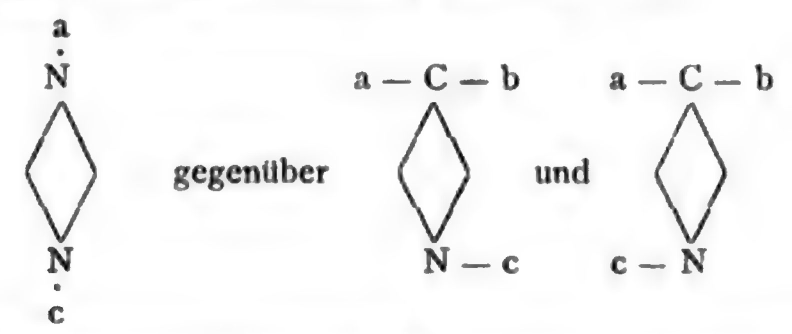
Derartige Molekeln sind nach der Tetraëdertheorie wiederzugeben durch die Symbole (Fig. 361), wobei man sich also vorzustellen hat, dass die mit der Gruppe c verbundene Valenz des Stickstoffs aus der Ebene der beiden anderen Valenzen durch die Anziehung von a oder von b abgelenkt werde. Dies tritt durch WERNER's Theorie (106) noch deutlicher hervor. Danach erklärt es sich auch, warum bei Azokörpern, aN:Nc, welche formell durch nochmalige Wiederholung derselben Substitution



(Ch. 361.)

Digitized by Google

aus Aethylenkörpern abgeleitet werden können, diese Isomerie fehlt, und warum hier nur ein einziger Gleichgewichtszustand stabil sein kann:



Das Auftreten geometrischer Isomerie bei Stickstoffverbindungen (vergl. Anhang) beschränkt sich also auf Körper von der allgemeinen Strukturformel $^{a}_{b}{>}C:N - c$, da nur bei derartigen Derivaten des dreiwerthigen Stickstoffs das eintritt, was bei allen Kohlenstoffverbindungen von vornherein vorhanden ist: dass nicht alle Valenzeinheiten des Atoms mit dem Atom selbst in einer Ebene liegen. Die Beobachtung stimmt mit der Theorie überein: Stereoisomerie ist nur bei Körpern mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, und zwar nur bei solchen mit asymmetrischer Strukturformel, aufgefunden worden.

Dass Verbindungen mit einfacher Bindung zwischen Stickstoffatomen, also Hydrazinderivate von der Strukturformel abN — Ncd entsprechend den zwei Gleichgewichtszuständen

$$\begin{array}{c} a - N - b \\ | \\ c - N - d \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} a - N - b \\ | \\ d - N - c \end{array}$$

bisweilen in zwei »Modificationen« auftreten könnten, ist an sich ebenso denkbar, als für die gesättigten Verbindungen mit einfacher Bindung zwischen Kohlenstoffatomen (s. pag. 219). Nicht unmöglich wäre es, dass die beiden Modificationen des Pikrylhydrazins $C_6H_5\cdot NH - NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (107) den obigen Configurationen entsprächen.

Allgemeine Eigenschaften der geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen.

Gemäss den bisherigen Entwicklungen unterscheiden sich geometrisch isomere Stickstoffverbindungen im Wesentlichen ebenso von einander, wie geometrisch isomere Kohlenstoffverbindungen, also hinsichtlich aller physikalischen Eigenschaften und hinsichtlich derjenigen chemischen Eigenschaften, welche auf intramolekulare Reactionen zurückzuführen sind und durch die verschiedene Entfernung der Atome beeinflusst werden. Damit wird auch die Richtigkeit der obigen Entwicklungen indirekt erwiesen: das chemische Verhalten der neuen Isomeren und ihre Analogie mit den stereoisomeren Aethylenkörpern wird durch die Stereoformeln beider Körperklassen genau wiedergegeben. Von diesem Gesichtspunkte aus ist noch hervorzuheben, dass auch die geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen die für die Aethylenkörper charakteristischen Uebergänge der beiden Configurationen, und zwar mit besonderer Leichtigkeit, aufweisen. Ebenso sind die Affinitätsconstanten für

geometrisch isomere Oximidocarbonsäuren

$$\begin{array}{r} R - C - COOH \\ \| \quad\quad \\ HO - N \quad\quad\quad \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} R - C - COOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N - OH \end{array}$$

Digitized by Google

geometrisch isomere Aethylencarbonsäuren

$$\text{z. B.}\quad \begin{matrix} R-C-COOH \\ \Vert \\ COOH-C-H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R-C-COOH \\ \Vert \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

zwar stets verschieden, aber bei beiden Reihen innerhalb derselben Grössenordnung variabel, so dass, da die letzteren als stereoisomer anerkannt sind, auch für die ersteren Strukturverschiedenheit ausgeschlossen, also Configurationsverschiedenheit bedingt wird (108).

Versuche, die geometrische Isomerie der Stickstoffverbindungen als Strukturisomerie zu deuten, sind ebenso gemacht worden, wie bei den geometrisch isomeren Aethylenkörpern; sie können gleichfalls mit Rücksicht auf möglichste Kürze hier nur von allgemeinen Gesichtspunkten aus widerlegt werden. In beiden Fällen genügen die den betreffenden Isomeren beigelegten Strukturformeln nicht den wesentlichsten Anforderungen, welche man an chemische Formeln zu stellen hat: die Zahl der nach diesen Formeln möglichen Isomerien steht nicht in Uebereinstimmung mit der Zahl der wirklich existirenden Isomerien; es lässt sich z. B. nicht erklären, warum nicht auch Verbindungen von symmetrischer Struktur $aaC:N\cdot d$ Isomerien liefern, warum die asymmetrischen Verbindungen nur in zwei Formen auftreten, u. s. w. Sodann müssten die einzelnen Unterklassen dieser Isomeren (z. B. aromatische und fette Oxime) principiell verschiedene und zum Theil überaus künstliche Strukturformeln erhalten; es könnte also das übereinstimmende Verhalten (z. B. die gegenseitigen Uebergänge) derselben nicht auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden; endlich ist die Strukturchemie nicht im Stande, die intramolekularen Umlagerungen (s. später) und schliesslich die deutlich erkennbare Analogie dieser Isomeren mit den stereoisomeren Aethylenkörpern auszudrücken.

Uebersicht über die geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen. Diese Art von Isomerie ist bisher fast nur bei den asymmetrischen Oximen und ihren Derivaten $\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C:N\cdot OR$, hier aber sehr ausgedehnt, sowie bei einigen asymmetrischen Hydrazonen $\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C:N\cdot NHC_6H_5$ und $\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C:N\cdot N(C_6H_5)_2$ beobachtet worden; vielleicht ist sie auch bei gewissen Anilen (Condensationsprodukten aromatischer Basen mit Ketonchloriden) $\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C:N\cdot C_6H_4R$ vorhanden.

Der Umstand, dass diese Isomerie zuerst nur bei Oximen, also bei Hydroxylaminderivaten, aufgefunden worden ist, hat AUWERS und V. MEYER veranlasst, im Gegensatze zu den obigen, bereits vordem aufgestellten Stereoformeln den stereoisomeren Oximen die Formeln zuzuertheilen:

$$\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C:N\overset{H\searrow}{-O} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C:N\underset{H\nearrow}{-O}$$

Zu Gunsten derselben wird auch angeführt, dass Stereoisomerie bisher nur bei solchen Verbindungen mit Sicherheit nachgewiesen sei, deren an Stickstoff gebundenes Radical »mehrgliedrig« ($O-R$ oder $N=R_2$) ist. Gegen diese Auffassung sind folgende Bedenken zu erheben.

Die ihr zu Grunde liegende Vorstellung würde eine Ausnahme von der bisher überall vorgefundenen freien Drehbarkeit einfach gebundener Atome bedingen, nämlich für den Sauerstoff die Fixirung seiner zwei Valenzeinheiten in bestimmten Richtungen; sie liesse danach die Oxime überhaupt nicht als stereo-

Digitized by Google

isomere Stickstoffverbindungen, sondern als stereoisomere Sauerstoffverbindungen erscheinen; sie würde dadurch einen gewissen Gegensatz zwischen stereoisomeren Oximen und Hydrazonen schaffen, da letztere stereoisomere Stickstoffverbindungen wären und folgendermaassen formulirt werden müssten:

$$\overset{a}{\underset{b}{}}\!\!>C:N-N\!\!\begin{smallmatrix}\\ \swarrow\;\searrow \\ R_1\quad R_2\end{smallmatrix} \qquad \text{und} \qquad \overset{a}{\underset{b}{}}\!\!>C:N-N\!\!\begin{smallmatrix}R_1\quad R_2\\ \searrow\;\swarrow \\ \end{smallmatrix} \;;$$

sie vermag die später zu besprechenden intramolekularen Reactionen der Oxime nicht ungezwungen zu erklären und endlich die Parallele zwischen stereoisomeren Kohlenstoff- und stereoisomeren Stickstoffverbindungen nicht zum Ausdruck zu bringen. Streng widerlegt wäre sie freilich nur durch den unzweifelhaften Nachweis derselben Stereoisomerie auch bei solchen Verbindungen $\overset{a}{\underset{b}{}}\!\!>C:N-c$, in denen das an Stickstoft gebundene Radical »eingliedrig« ist, also z. B. ein Halogen oder einen Kohlenwasserstoffrest (C_6H_5) bedeutet.

1. Stereoisomere Oxime: $\begin{matrix}a-C-b\\ \Vert\\ HO-N\end{matrix}$ und $\begin{matrix}a-C-b\\ \Vert\\ N-OH\end{matrix}$.

a) Historisches; Beweise ihrer Strukturidentität.

V. Meyer und Goldschmidt entdeckten zuerst zwei verschiedene Benzildioxime, $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CNOH \cdot C_6H_5$, V. Meyer und Auwers wiesen ihre Strukturidentität nach und fügten ein drittes Isomere hinzu, glaubten aber die Isomerie anfänglich auf beschränkte Drehbarkeit einfach verbundener Kohlenstoffatome zurückführen zu sollen, etwa im Sinne der Formeln

$$\begin{matrix}C_6H_5-C=N\cdot OH\\ \vert\\ C_6H_5-C=N\cdot OH\end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix}C_6H_5-C=N\cdot OH\\ \vert\\ HO\cdot N=C-C_6H_5\end{matrix}$$

Fast zu derselben Zeit entdeckte Beckmann ein Isomeres des gewöhnlichen Benzaldoxims, $C_6H_5 \cdot CH:NOH$, welches er anfänglich als strukturverschieden im Sinne der Formel $C_6H_5\cdot\underset{\searrow O \swarrow}{CH-NH}$ auffasste, bis Goldschmidt die Strukturidentität beider nachwies. Diese mit der obigen Auffassung der Benzildioxime unvereinbare Thatsache führte Hantzsch und Werner zu der hier entwickelten Theorie und in Folge derselben zur Entdeckung der verschiedensten stereoisomeren Aldoxime, Ketoxime, Dioxime, Oximidosäuren u. s. w., zur Erklärung ihres Verhaltens und zur Bestimmung ihrer Configuration. Die Klärung dieser Verhältnisse wurde anfangs erschwert durch die etwa gleichzeitig aufgefundene Tautomerie der Oxime, wonach die Gruppe CNOH nicht nur normal als $>C:N\cdot OH$, sondern, wenigstens bei Alkylirungen, auch als Isogruppe $\underset{\searrow O \swarrow}{CH-NH}$ zu reagiren vermag. Indessen ist die oben antecipirte Strukturformel $\overset{a}{\underset{b}{}}\!\!>C:N\cdot OH$ dadurch bewiesen worden, dass alle glatten, und namentlich unter absolutem Ausschluss von Wasser verlaufenden Reactionen ohne Ausnahme Derivate von der Strukturformel $\overset{a}{\underset{b}{}}\!\!>C:N\cdot OR$ und nicht der Formel $\overset{a}{\underset{b}{}}\!\!>\underset{\searrow O \swarrow}{C-N}-R$ erzeugen. Die zu erklärende Isomerie der Oxime erhält sich ferner auch in diesen Derivaten von eindeutiger Struktur: man kennt also je zwei isomere Verbindungen von der Struktur $\overset{a}{\underset{b}{}}\!\!>C:N\cdot OR$, welche sich wie die Oxime selbst nach Art der

Digitized by Google

geometrisch-isomeren Aethylenkörper in einander umwandeln lassen; also z. B. je zwei verschiedene

Alkyl- und Acetyläther der

Aldoxime — Ketoxime

$$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot O\cdot C_nH_{2n+1} \qquad \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot O\cdot C_nH_{2n+1}$$

$$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot O\cdot COCH_3 \qquad \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot O\cdot COCH_3$$

Alkyl- und Acetyläther der Hydroxamsäuren

$$\begin{matrix} RO \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot O\cdot C_nH_{2n+1}$$

$$\begin{matrix} RO \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot O\cdot COCH_3 \qquad \text{u. s. w.}$$

Diese Isomeren können nur wiedergegeben werden durch die Configurationsformeln

$$\begin{array}{r} (H)\ \text{od.}\ (R)\ \text{od.}\ (RO)-C-R' \\ \| \quad\;\; \\ (C_nH_{2n+1})\ \text{od.}\ (CH_3CO)\cdot O-N \quad\;\; \end{array} \quad \text{und}$$

$$\begin{array}{l} (H)\ \text{od.}\ (R)\ \text{od.}\ (RO)-C-R' \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; N-O(COCH_3)\ \text{od.}\ C_nH_{2n+1} \end{array}$$

Damit sind die von mehreren Seiten unternommenen Versuche völlig ausgeschlossen, die Verschiedenheit der Oxime durch verschiedene Atomgruppirung innerhalb des Complexes (CNOH), etwa im Sinne der Formeln $\underset{\diagdown O \diagup}{C - NH}$ oder $C:N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{matrix}$ zu erklären.

b) Uebersicht und Configurationsbestimmung der einzelnen Untergruppen.

α) Aldoxime und Aldoximcarbonsäuren.

Die Aldoxime R — CNOH — H werden, je nachdem sich Oximhydroxyl und Aldehydwasserstoff in Nachbar- oder in Gegenstellung befinden, unterschieden als

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OH \\ \text{Synaldoxime} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ HO-N \\ \text{Antialdoxime.} \end{array}$$

Verhalten und Configurationsbestimmung. Entsprechend diesen Formeln zerfallen nur die Synaldoxime intramolekular in Wasser und Nitrile; eine Zersetzung, welche in Abhängigkeit von der Natur des Radicales R mehr oder minder leicht, bisweilen schon bei den freien Oximen, meist aber erst bei ihren Acetaten oder Phenylcarbaminsäure-Aethern eintritt:

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OH(X) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OH(X) \end{array}$$

während die Antialdoxime unter denselben Bedingungen unverändert bleiben, bezw. aus ihren Derivaten unverändert zurückgebildet werden.

Diese Stereoisomerie, sehr häufig in der aromatischen Reihe, ist auch beim Thiophen- und Furfuraldoxim, beim Benzoylformoxim $C_6H_5\cdot CO - CNOH - H$ und bei der Aldoximessigsäure (β-Oximidopropionsäure), $COOH\cdot CH_2 - CNOH - H$, aufgefunden, wenn auch bei den letzten beiden aliphatischen Substanzen nur in Form von Acetylderivaten. Sogar bei echten Aldoximen, z. B. beim Acetaldoxim und Oenanthaldoxim ist sie angedeutet. Die Beständigkeit bezw.

Digitized by Google

Existenzfähigkeit der beiden Configurationen wird in hohem Grade ebenfalls von der Natur des Radicales R beeinflusst: in der Fettreihe, wo $R = C_nH_{2n+1}$, sind die Synaldoxime nahezu einzig existenzfähig, in der Benzolreihe, wo $R = C_6H_5$ oder C_6H_4X, sind die Antialdoxime bevorzugt; es ist also:

$$\begin{array}{cccc}
\text{Alkylsynaldoxim} & \text{Alkylantialdoxim} & \text{Benzsynaldoxim} & \text{Benzantialdoxim} \\
\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} - C - H \\ \qquad\qquad\quad \Vert \\ \qquad\qquad\quad N - OH \end{array} &
\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} - C - H \\ \qquad\qquad\quad \Vert \\ \qquad\quad HO - N \end{array} &
\begin{array}{l} C_6H_5 - C - H \\ \qquad\quad \Vert \\ \qquad\quad N - OH \end{array} &
\begin{array}{l} C_6H_5 - C - H \\ \qquad\quad \Vert \\ \quad HO - N \end{array} \\
\text{stabil} & \text{labil (kaum isolirbar)} & \text{labil} & \text{stabil.}
\end{array}$$

Die **Aldoximcarbonsäuren** oder α-Ketoximcarbonsäuren, $R - CNOH - COOH$, schliessen sich hinsichtlich ihres Verhaltens ganz an die Aldoxime an, weichen aber hinsichtlich ihrer Stabilitätsverhältnisse häufig ab. Man hat z. B. für die Oxime der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot COOH$,

$$\begin{array}{cc}
\text{Phenylsynketoximcarbonsäure} & \text{Phenylantiketoximcarbonsäure} \\
\begin{array}{l} C_6H_5 - C - COOH \\ \qquad\quad \Vert \\ \qquad\quad N - OH \end{array} &
\begin{array}{l} C_6H_5 - C - COOH \\ \qquad\quad \Vert \\ \quad HO - N \end{array} \\
\text{stabil} & \text{labil.}
\end{array}$$

Auch hier zersetzt sich nur die erstere wegen der Nachbarstellung der reactionsfähigen Gruppen, und zwar analog den Synaldoximen durch Essiganhydrid bezw. in Form ihres Acetats:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - COOH \\ \qquad\quad \Vert \\ \qquad\quad N - OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 - C - COOH \\ \qquad\quad \Vert \\ \qquad\quad N - OCOCH_3 \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 - C \\ \qquad\quad ||| \\ \qquad\quad N \end{array} + CO_2 + \begin{array}{l} H \\ | \\ OCOCH_3 \end{array}$$

β) **Stereoisomere Ketoxime** von asymmetrischer Struktur $R' - CNOH - R''$ werden ebenfalls durch die Präfixe Syn- und Anti- unterschieden; z. B. als

$$\begin{array}{ccc}
\text{Syn-Phenyltolylketoxim} & & \text{Anti-Phenyltolylketoxim} \\
\begin{array}{l} C_6H_5 - C - C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \qquad\quad \Vert \\ \quad HO - N \end{array} & \text{und} &
\begin{array}{l} C_6H_5 - C - C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \qquad\quad \Vert \\ \qquad\quad N - OH \end{array}
\end{array}$$

Verhalten und Configurationsbestimmung. Stereoisomere Ketoxime sind bei der grösseren Aehnlichkeit der die Asymmetrie bedingenden Gruppen (R' und R'') einander viel ähnlicher, als stereoisomere Aldoxime, bei denen die betreffenden Gruppen (H und R) viel verschiedener von einander sind — eine Thatsache, die durch die Configurationsformeln direkt veranschaulicht wird. Zur Configurationsbestimmung dient nach A. HANTZSCH (109) die Umlagerung der Oxime in die strukturisomeren substituirten Säureamide (sogen. BECKMANN'sche Reaction).

Diese Reaction kann, wenn man von unwesentlichen und je nach der Natur der umlagernd wirkenden Mittel (H_2SO_4, HCl, PCl_5 und H_2O) veränderlichen Zwischenprodukten absieht, als ein innerhalb der Molekel $\genfrac{}{}{0pt}{}{R'}{R''}\!\!>C:N \cdot OH$ verlaufender Gruppenaustausch zwischen dem an Stickstoff gebundenen Hydroxyl und dem einen der beiden an Kohlenstoff gebundenen Radicale aufgefasst werden: man erhält so zuerst die labile Form des Säureamids, z. B. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{R''}\!\!>C:N \cdot R'$, und aus dieser nach Art der tautomeren Umlagerung die stabile Form, das echte Säureamid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{R''}\!\!>C - NHR'$. Stereoisomere Ketoxime liefern nun zwei struktur-

Digitized by Google

isomere substituirte Säureamide, indem entweder das Radical R' oder das Radical R'' seinen Platz mit dem Hydroxyl vertauscht. Da nun nach dem Princip der Configurationsbestimmung aus der intramolekularen Reaction zwischen zwei Gruppen auf deren räumliche Nachbarschaft (»Syn-stellung«) geschlossen wird und umgekehrt, so wird dasjenige Radical, welches sich mit dem Hydroxyl verschiebt, ihm auch näher stehen; es wird im Sinne der obigen Formeln auf derselben Seite der Verbindungsachse zwischen Kohlen- und Stickstoff gelegen sein.

$$\begin{array}{c} R_1-C-R_2 \\ \| \\ HO-N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HO-C-R_2 \\ \| \\ R_1-N \end{array} = \begin{array}{c} O=C-R_2 \\ | \\ HR_1-N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_1-C-R_2 \\ \| \\ N-OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_1-C-OH \\ \| \\ N-R_2 \end{array} = \begin{array}{c} R_1-C=O \\ | \\ N-R_2H \end{array}$$

Danach wird die Configuration des ursprünglichen Oxims durch die Constitution des gebildeten Säureanilids bestimmt; dasjenige Radical, welches vom Kohlenstoff zum Stickstoff gewandert ist, sich also im Ammoniakrest befindet, ist im Oxim dem Hydroxyl benachbart gewesen und umgekehrt. So z. B. liefert

$$\begin{array}{c} \text{Syn-Phenyl-Anisylketoxim} \\ C_6H_5-C-C_6H_4\cdot OCH_3 \\ \| \\ HO-N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Anilid der Anissäure} \\ O=C-C_6H_4\cdot OCH_3 \\ | \\ C_6H_5\cdot HN \end{array};$$

$$\begin{array}{c} \text{Anti-Phenyl-Anisylketoxim} \\ C_6H_5-C-C_6H_4\cdot OCH_3 \\ \| \\ N-OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Anilid der Benzoësäure} \\ C_6H_5-C=O \\ | \\ NH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3 \end{array}$$

Von stereoisomeren Ketoximen sind vor allem zahlreiche substituirte Oxime des Benzophenons, $C_6H_5-CNOH-C_6H_4X$, bekannt: die Oxime des Phenyltolyl- und Phenylxylylketons, des p-Chlor-, Brom-, Jod-, Oxy-, Amido-Benzophenons, sowie einige Ortho- und Metaderivate; desgleichen die zwei Monoxime des Benzils, $C_6H_5-CNOH-CO\cdot C_6H_5$ und Hydrobenzoins, $C_6H_5-CNOH-CHOH\cdot C_6H_5$. Die öligen Ketoxime der Fettreihe, $C_nH_{2n+1}-CNOH-C_{n'}H_{2n'+1}$, verhalten sich bei ihrer Umwandlung in Säureamide wie Gemische der beiden Stereoisomeren, welche bislang nicht getrennt werden konnten.

Von anderen Oximen mit einem aromatischen und einem aliphatischen Radical sind in zwei Stereoisomeren bekannt die der Benzoylpropionsäure oder die Phenylketoximpropionsäuren, $C_6H_5-CNOH-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$; von Oximen mit zwei aliphatischen Radicalen endlich die Oximidobernsteinsäure und Oximidoätherbernsteinsäure, $COOH-CNOH-CH_2\cdot COOH$ und $COOC_2H_5-CNOH-CH_2\cdot COOH$. Die Configuration dieser letzteren ist auf verschiedene Weise ermittelt worden; beispielsweise dadurch, dass von den beiden stereoisomeren Aethersäuren

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5-C-CH_2\cdot COOH \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} COOC_2H_5-C-CH_2\cdot COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

nur die letztere direkt in Nitrobernsteinäther,

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5-C-CH\cdot COOC_2H_5 \\ \| \diagup \\ N \end{array},$$

übergeht.

Digitized by Google

γ) Stereoisomere Derivate von Hydroxamsäuren bezw. Hydroximsäuren.

Einige dieser von LOSSEN aufgefundenen merkwürdigen »physikalischen Isomeren« gehören mit Sicherheit zu den geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen; namentlich die sogen. α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure oder richtiger Aethylbenzhydroximsäure, $C_6H_5 - CNOH - OC_2H_5$, deren Configurationsformeln als

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - OC_2H_5 \\ \| \\ HO - N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 - C - OC_2H_5 \\ \| \\ N - OH \end{array}$$

Aethyl-synbenzhydroximsäure — Aethyl-antibenzhydroximsäure

dadurch bestimmt sind, dass nur die erstere gemäss der BECKMANN'schen Umlagerung in Phenylurethan übergeht:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - OC_2H_5 \\ \| \\ HO - N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HO - C - OC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5 - N \end{array}$$

$$= \begin{array}{c} O = C - OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5HN \end{array} \quad \text{oder} \quad C \begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ = O \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{array}$$

während sich die letztere wegen der Unbeweglichkeit der Gruppe OC_2H_5 nicht umlagert, sondern in Derivate übergeführt wird (110).

Die nicht substituirten einfachen Hydroximsäuren, z. B. $C_6H_5 - C \begin{array}{l} = NOH \\ \diagdown OH \end{array}$, haben bisher keine Stereoisomerien gezeigt; wohl deshalb, weil die beiden Configurationen hier wegen des Vorhandenseins der Gruppe $C - OH$ durch die tautomere Form der eigentlichen Hydroxamsäuren $C_6H_5 - C \begin{array}{l} \diagup NH(OH) \\ = O \end{array}$ hindurch ohne Hinderniss in einander übergehen können.

δ) Stereoisomere Dioxime bezw. Glyoxime

sind bei symmetrischer Strukturformel $R - CNOH - CNOH - R$, in drei Isomeren möglich, welche nach der Stellung der Oximhydroxyle zu einander als Anti-, Amphi- und Syn-dioxime unterschieden werden:

$$1.\ \begin{array}{c} R - C - C - R \\ \|\quad\ \ \| \\ HO{\cdot}N \quad N{\cdot}OH \end{array} \qquad 2.\ \begin{array}{c} R - C \text{——} C - R \\ \|\qquad\ \ \| \\ N{\cdot}OH\ N{\cdot}OH \end{array} \qquad 3.\ \begin{array}{c} R - C \text{————} C - R \\ \|\qquad\quad\ \ \| \\ N{\cdot}OH\ HO{\cdot}N \end{array}$$

Antiglyoxim — Amphiglyoxim — Synglyoxim.

Diesen drei Configurationsformeln entsprechen die drei Benzildioxime (Diphenylglyoxime), $C_6H_5{\cdot}CNOH{\cdot}CNOH{\cdot}C_6H_5$, während die bisher nur in zwei Isomeren aufgefundenen Dioximidobernsteinsäuren oder Glyoximdicarbonsäuren, $COOH{\cdot}CNOH{\cdot}CNOH{\cdot}COOH$, nach Formel 1 und 3 configurirt sind.

Glyoxime von asymmetrischer Struktur wären in vier Stereoisomeren denkbar, sind bis jetzt indess günstigsten Falles in drei Isomeren bekannt. Hierher gehören die drei Monophenylglyoxime, $C_6H_5{\cdot}CNOH{\cdot}CNOH{\cdot}H$, und die in je zwei Isomeren bestehenden Chlorglyoxime, $Cl{\cdot}CNOH{\cdot}CNOH{\cdot}H$ und Glyoximmonocarbonsäuren, $COOH{\cdot}CNOH{\cdot}CNOH{\cdot}H$, sowie die nur in Form von Derivaten (Estern, Acetaten, Salzen) stereoisomeren Methyl- und Phenylglyoximcarbonsäuren, $CH_3{\cdot}CNOH{\cdot}CNOH{\cdot}COOH$ und $C_6H_5{\cdot}CNOH{\cdot}CNOH{\cdot}COOH$.

Configurationsbestimmung. Die Configuration der Dioxime kann theils durch Combination der vorigen Methoden theils auf specielle Art ermittelt werden. Beispielsweise liefert das stabilste der drei Benzildioxime, analog der Umlagerung

Digitized by Google

der einfachen Ketoxime zu Säureamiden, Oxanilid; es muss danach das Diphenylantiglyoxim darstellen:

$$\begin{array}{cccc} C_6H_5-C & C-C_6H_5 \\ \| & \| \\ HO-N & N\cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} HO-C & C-OH \\ \| & \| \\ C_6H_5-N & N-C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{cc} OC & -CO \\ | & | \\ C_6H_5HN & NHC_6H_5 \end{array}$$

Die Antiglyoximdicarbonsäure zerfällt wie die analog configurirten Aldoximcarbonsäuren durch Essiganhydrid; d. i. in Kohlensäure und Cyan:

$$\begin{array}{cc} COOH\cdot C & -C\cdot COOH \\ \| & \| \\ HO\cdot N & N\cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO_2 \\ H_2O \end{array} + \begin{array}{cc} C & -C \\ ||| & ||| \\ N & N \end{array} + \begin{array}{c} CO_2 \\ H_2O \end{array}.$$

Die Synglyoxime charakterisiren sich in Folge der Nachbarschaft ihrer beiden Oximhydroxyle meist durch ihre Anhydrisirung zu Azoxazolen oder Furazanen:

$$\begin{array}{cc} R-C & -C-R \\ \| & \| \\ N\cdot OH & HO\cdot N \end{array} = H_2O + \begin{array}{cc} R-C & -C-R \\ \| & \| \\ N\cdot & O\cdot N \end{array}$$

Sie entstehen auch als primäre Reduktionsprodukte aus den sogen. Glyoximhyperoxyden (110a)

$$\begin{array}{cc} R\cdot C & -C\cdot R \\ \| & \| \\ N\cdot O & \cdot O\cdot N \end{array} + H_2 = \begin{array}{cc} R\cdot C & -C\cdot R \\ \| & \| \\ N\cdot OH & HO\cdot N \end{array}$$

c) Wechselseitige Uebergänge stereoisomerer Oxime.

Gleich den geometrisch isomeren Aethylenkörpern sind auch die geometrisch isomeren Oxime in ihren verschiedenen Configurationen von verschiedener Beständigkeit, indem die an Kohlenstoff gebundenen Radicale, theils in Folge des elektrischen Gegensatzes, theils in Folge räumlicher Verhältnisse, das Oximhydroxyl verschieden stark anziehen. Daher wird auch die Configuration der Oxime durch dieselben Ursachen verändert, wie die der Aethylenkörper; nur im allgemeinen hier noch mit viel grösserer Leichtigkeit, so dass bisweilen das eine Stereoisomere im freien Zustande kaum zu erhalten ist.

Der Einfluss der Wärme bewirkt daher stets die Umwandlung des im freien Zustande labilen Oxims in das stabile, was in einigen Fällen bereits bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder rasch geschieht, sei es vollständig, sei es unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen beiden Oximen; so z. B. giebt

Syn-Paraoxybenzophenonoxim — Anti-Paraoxybenzophenonoxim

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4\cdot OH \\ \| \\ N-OH \end{array} \xrightarrow{\text{erhitzt}} \begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4\cdot OH \\ \| \\ HO-N \end{array};$$

Phenylantiketoximcarbonsäure — Phenylsynketoximcarbonsäure

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \| \\ HO-N \end{array} \xrightarrow[\text{von selbst}]{\text{allmählig}} \begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Steigert sich die Temperatur bis zum Eintritt einer intramolekularen Zersetzung, so werden natürlich, ähnlich der Bildung von Maleïnsäureanhydrid auch aus Fumarsäure, aus beiden Oximen dieselben Reactionsprodukte erzeugt, indem die nicht direkt zersetzliche Configuration vorher in die direkt zerfallende übergeht; dies ist z. B. anzunehmen, wenn beim Destilliren Benzantialdoximacetat zum Theil Benzonitril liefert:

Digitized by Google

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C-H & & C_6H_5-C \quad H \\ \| & & ||| + | \\ CH_3CO\cdot O-N & \searrow \quad \nearrow & N \quad OCOCH_3 \end{array}$$

$$\left[\begin{array}{l} C_6H_5-C-H \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N-O\cdot COCH_3 \end{array}\right]$$

Uebergänge durch chemische Einflüsse sind ganz allgemein; sie vollziehen sich bisweilen contaktartig, meist aber unter wirklicher Bildung von Zwischenprodukten, und zwar dem Verhalten der Oxime gemäss in Form von Metallverbindungen oder von Säure-Salzen, bisweilen auch von Dibromiden, wobei der Stickstoff wohl fünfwerthig fungirt. Diese Uebergänge werden natürlich dadurch veranlasst, dass die Stabilitätsverhältnisse in der Molekel variirt werden; man hat zu bedenken, dass die Bezeichnungen der beiden Configurationen als »stabil« und »labil« sich nur auf die freien Oxime beziehen, im übrigen aber relativ sind. So liefern sowohl aromatische Synaldoxime als auch Antialdoxime durch trockenes Salzsäuregas Chlorhydrate, welche durch Wasser die Antialdoxime, durch Sodalösung die Synaldoxime erzeugen:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5-C-H & & & & C_6H_5-C-H \\ \| & & & & \| \\ HO-N & \rightleftarrows HCl & & HCl \rightleftarrows & N-OH \\ & H_2O & C_6H_5-C-H & Na_2CO_3 & \\ & & \| & & \\ & & H\cdot N\cdot Cl & & \\ & & \dot{O}H & & \end{array}$$

Hierdurch wird also angezeigt, dass das Synaldoxim gegen verdünnte wässrige Säuren labil ist, und auf welche Weise man die beiden Isomeren in einander überführen kann. Die Uebergänge der stereoisomeren Oxime durch chemische Agentien finden im allgemeinen nach gewissen Regeln statt; in Folge einer bestimmten Aenderung der Constitution wird auch die Configuration hinsichtlich ihrer Stabilität in bestimmter Weise verändert. Hierfür gilt im Allgemeinen das folgende Umwandlungsschema, bei welchem $\overset{+}{X}$ z. B. Na, $\overset{-}{X}$ z. B. (C_2H_3O) bedeutet:

$$\begin{array}{ccc} \text{stabil} & & \text{labil} \\ R_1-C-R_2 & \xrightarrow{\text{Aenderung der Constitution}} & R_1-C-R_2 \\ \| & & \| \\ \overset{+}{X}O-N & & \overset{-}{X}O-N \\ \uparrow \text{Aenderung der Configuration} & & \downarrow \text{Aenderung der Configuration} \\ R_1-C-R_2 & & R_1-C-R_2 \\ \| & & \| \\ N-O\overset{+}{X} & \xleftarrow{\text{Aenderung der Constitution}} & N-O\overset{-}{X} \\ \text{labil} & & \text{stabil} \end{array}$$

wonach man es also mehr oder minder in der Hand hat, Oxime von bestimmter Configuration zu erhalten.

Ueberhaupt ist danach bei allen Oximen die eine Configuration in alkalischer Lösung, also als Natriumverbindung, die andere in saurer Lösung, also als Chlorhydrat oder Acetylderivat, begünstigt; daher entsteht bei der **Bildung der Oxime** aus den Ketonverbindungen, je nachdem das Hydroxylamin in alkalischer

Digitized by Google

oder in saurer Lösung einwirkt, das eine der beiden Isomeren vorwiegend oder sogar ausschliesslich. So bestehen z. B. für die Configurationen sämmtlicher stereoisomerer Glyoxime (Oxime des Benzils und des Phenylglyoxals, Chlorglyoxime, Glyoximcarbonsäuren u. s. w.), R' — CNOH — CNOH — R", die Beziehungen:

$$\begin{array}{c} R' - C - CNOH \cdot R'' \\ \parallel \\ HO - N \end{array} \qquad \begin{array}{c} R' - C - CNOH \cdot R'' \\ \parallel \\ N - OH \end{array}$$

Säure-stabil   Alkali-stabil

Die Glyoxime der letzteren Configuration entstehen also stets bei der Oximirung in stark alkalischer Lösung und gehen im freien Zustande durch Säuren in die der ersteren Configuration über; bisweilen erst durch starke Mineralsäuren bezw. trockenen Chlorwasserstoff, bisweilen aber so leicht, dass die Configuration des Oxims nur unverändert bleibt, wenn man es aus der Natriumverbindung durch Kohlensäure in Freiheit setzt.

Ganz ähnlich sind die Beziehungen zwischen den isomeren Oximen des p-Oxybenzophenons und der Phenylglyoxylsäure:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4 \cdot OH \\ \parallel \\ HO - N \end{array} \underset{HCl}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4 \cdot OH \\ \parallel \\ N - OH \end{array};$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - COOH \\ \parallel \\ HO - N \end{array} \underset{NaOH}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} \begin{array}{c} C_6H_5 - C - COOH \\ \parallel \\ N - OH \end{array}$$

Dem obigen Umwandlungsschema entspricht es auch, dass die bereits im freien Zustande labilen Oxime in der Regel in Form ihrer Acetylderivate noch labiler werden; desgleichen, dass Essiganhydrid in der Regel ohne Aenderung der Configuration acetylirt, Acetylchlorid aber durch die bei der Acetylirung freiwerdende Salzsäure umlagernd wirkt u. s. w.

d) Configuration von Oximen ohne Stereoisomerie.

Asymmetrische Oxime, welche bisher nur in einer einzigen Form bekannt sind, entsprechen in derselben stets einer der beiden theoretisch möglichen Configurationsformeln, ebenso wie dies auch für die bisher nur in einer Form bekannten Aethylenkörper (s. pag. 218) anzunehmen ist. Die Stereoisomerie ist also in diesen Fällen nur deshalb nicht beobachtet, weil die eine der beiden Configurationen äusserst labil, in manchen Fällen vielleicht unendlich labil ist. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liegt darin, dass sich ein derartiges Oxim durch den Vergleich mit stereoisomeren Oximen von analoger Constitution und bestimmter Configuration an das eine Stereoisomere physikalisch und chemisch ebenso eng anschliesst, als es sich von dem anderen unterscheidet.

So sind die nur in einer Form bekannten Oxime der fetten Aldehyde, der Brenztraubensäure und Thiënylglyoxylsäure wegen ihrer äusseren Aehnlichkeit mit dem Benzsynaldoxim und der Benzsynaldoximcarbonsäure, vor allem aber wegen ihres ganz analogen Zerfalles unter gleichen Bedingungen in Wasser (bezw. Wasser und Kohlensäure) und Säurenitril ebenfalls Synaldoxime, bezw. Synaldoximcarbonsäuren:

$$\begin{array}{c} C_nH_{2n+1} - C - H \\ \parallel \\ N - OH \end{array}, \quad \begin{array}{c} CH_3 - C - COOH \\ \parallel \\ N - OH \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} C_4H_3S - C - COOH \\ \parallel \\ N - OH \end{array}.$$

Digitized by Google

Umgekehrt besitzen die Oxime der orthosubstituirten aromatischen Aldehyde, soweit sie nur in einer Form bekannt sind, wegen ihres entgegengesetzten, dem Benzantialdoxim analogen Verhaltens die Configuration der Antialdoxime

$$\begin{array}{l} \quad\;\; /R \\ \langle\;\;\;\;\rangle - C - H \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \quad HO - N \end{array}$$

und die Oxime der gemischten fett-aromatischen Ketone wegen ihrer glatten Umlagerung zu Aniliden von Fettsäuren

$$\begin{array}{c} O = C - C_nH_{2n+1} \\ \vert \\ C_6H_5 \cdot H \cdot N \end{array} \text{ die Configuration } \begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_nH_{2n+1} \\ \| \\ HO - N \end{array}.$$

Die β-Ketoximsäuren, $R-CNOH-CH_2 \cdot COOH$ (Oxime der Acetessigsäure, Benzoylessigsäure u. s. w.), und die β-Oximidoketone, $R-CNOH-CH_2 \cdot CO \cdot R$, sind ebenfalls fast ausschliesslich in einer einzigen Form bekannt, und zwar von der Configuration

$$\begin{array}{c} R - C - CH_2 \cdot COOH \\ \| \\ N - OH \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} R - C - CH_2 \cdot CO \cdot R \\ \| \\ N - OH \end{array},$$

in welcher sie gemäss diesen Stereoformeln wiederum mehr oder minder leicht in innere Anhydride (Synoxazolderivate) übergehen:

$$\begin{array}{c} R - C - CH_2 \cdot COOH \\ \| \\ N - OH \\ \text{Synketoximessigsäure} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R - C - CH_2 - CO \\ \|\qquad\qquad\;\; \vert \\ N \text{———} O \\ \text{Syn-Oxazolon} \end{array};$$

$$\begin{array}{c} R - C - CH_2 \cdot CO \cdot R \\ \| \\ N - OH \\ \text{Syn-Oximidoketon} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R - C - CH = C - R \\ \|\qquad\qquad\;\; \vert \\ N \text{———} O \\ \text{Synoxazol.} \end{array}$$

Von derartigen nur in einer Form bekannten Oximen könnte natürlich die zweite, äusserst labile Configuration doch unter gewissen Bedingungen existiren und vielleicht isolirt werden; so ist kürzlich das im freien Zustande nicht festzuhaltende ölige Thiophenantialdoxim,

$$\begin{array}{c} C_4H_3S - C - H \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

wenigstens in Form von Derivaten fixirt und das Vorhandensein des noch empfindlicheren Oenanthantialdoxims wenigstens indirekt durch gewisse Anzeichen wahrscheinlich gemacht worden.

e) Der Einfluss der Constitution auf die Configuration

und dadurch auf die specifisch stereochemischen Reactionen (111) ist bei den Oximen viel genauer bekannt als bei den Aethylenkörpern. Existenz, Beständigkeit und intramolekulare Reactionen der beiden Configurationen,

$$\begin{array}{c} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ HO - N \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ N - OH \end{array}$$

werden von der Constitution, d. i. von der Natur der beiden Radicale R_1 und R_2 in so hohem Grade und so regelmässig beeinflusst, dass man geradezu eine Wirksamkeitsskala der Gruppen hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Oximhydroxyl aufstellen und aus dem vereinten Einfluss der beiden Radicale die oben erwähnten Eigenschaften der Oxime von beliebiger Constitution herleiten kann. Aus dieser Skala werden hier nur die wichtigsten Glieder angeführt:

1. $COOH \cdot CH_2$, 2. $COOH$, 3. C_6H_5, 4. C_6H_4X, 5. C_4H_3S, 6. C_nH_{2n+1}, 7. CH_3,

Digitized by Google

wobei das mit stärkster Anziehung auf das Oximhydroxyl begabte carboxylirte Methyl an der Spitze und somit im schärfsten Gegensatze steht zu dem unter allen Alkoholradicalen am schwächsten anziehenden Methyl. Danach gilt also bezüglich der Beständigkeit der beiden Configurationen mit diesen zwei extremen Radicalen:

$$\begin{array}{c} COOH\cdot CH_2-C-R \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} COOH\cdot CH_2-C-R \\ \| \\ N-OH \end{array};$$

äusserst, bezw. einzig beständig — kaum, bezw. gar nicht beständig

$$\begin{array}{c} CH_3-C-R \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3-C-R \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

kaum, bezw. gar nicht beständig — äusserst, bezw. einzig beständig,

wobei die Stabilität aller dieser Configurationen wiederum von der Natur des veränderlichen Radicales R, gemäss seiner Stellung in der obigen Skala, beeinflusst wird.

Die allmähliche Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse lässt sich am vollständigsten bei Oximen von der allgemeinen Strukturformel, $C_6H_5-CNOH-R$ darthun, indem man für R die obigen Gruppen in gleicher Reihenfolge einsetzt:

Oxime, $C_6H_5-CNOH-R$.

1. $R = CH_2\cdot COOH : C_6H_5-CNOH-CH_2\cdot COOH$

Phenylketoximessigsäuren (Oxime der Benzoylessigsäure).

$$\text{a)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_2\cdot COOH \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad \text{b)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_2\cdot COOH \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Phenylsynketoximessigsäure einzig bekannt = äusserst stabil — Phenylantiketoximessigsäure unbekannt = äusserst labil.

2. $R = COOH : C_6H_5-CNOH-COOH$

Phenylketoximcarbonsäuren (Oxime der Phenylglyoxylsäure).

$$\text{a)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad \text{b)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Phenylsynketoximcarbonsäure stabil — Phenylantiketoximcarbonsäure labil.

3. $R = C_6H_4X : C_6H_5-CNOH-C_6H_4X$

Oxime substituirter Benzophenone.

$$\text{a)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4X \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad \text{b)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4X \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

im allgemeinen labil — im allgemeinen stabil.

Stabilität und Labilität dieser Oxime werden wiederum von der Natur des Substituenten X im Sinne der obigen Skala beeinflusst; desgleichen von seiner Stellung im Benzolring, d. i. seiner Entfernung vom Oximhydroxyl; er wirkt in Orthostellung viel kräftiger als in Parastellung u. s. w. (112).

4. $R = CH_3 : C_6H_5-CNOH-CH_3$

Phenylmethylketoxime (Oxime des Acetophenons).

$$\text{a)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad \text{b)}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Phenylsynmethylketoxim unbekannt = äusserst labil — Phenylantimethylketoxim einzig bekannt = äusserst stabil.

Digitized by Google

Diese Abhängigkeit der Stabilitätsverhältnisse von der Natur der beiden Radicale zeigt sich ganz analog auch bei anderen Oximen, z. B. bei den Oximidosäuren, COOH — CNOH — R; setzt man für R einige der obigen Radicale in derselben Reihenfolge ein, so erweist sich, wenn man der Kürze wegen nur die Ketoximsyncarbonsäuren vorführt:

$$\underset{\text{labil}}{\begin{array}{l} COOH - C - CH_2 \cdot COOH \\ \ \| \\ HO - N \end{array}} \; ; \qquad \underset{\text{stabil}}{\begin{array}{l} COOH - C - C_6H_5 \\ \ \| \\ HO - N \end{array}}$$

$$\underset{\text{äusserst, bezw. einzig stabil,}}{\begin{array}{l} COOH - C - (C_6H_4X \text{ oder } C_4H_3S \text{ oder } CH_3) \\ \ \| \\ HO - N \end{array}}$$

und das umgekehrte gilt natürlich für die stereoisomere Anti-Reihe.

Diese Erscheinung tritt überall in ähnlicher Weise zu Tage; auch andere Radicale ($C_6H_5 \cdot CO$, Cl, OC_2H_5, CN u. s. w.) lassen sich zufolge des Verhaltens der betr. Oxime bereits mehr oder minder sicher an eine bestimmte Stelle der obigen Serie einfügen. Nur der Wasserstoff nimmt auch hier eine Sonderstellung ein, wie aus dem Verhalten der ihm zugehörigen Aldoxime, H — CNOH — R, hervorgeht. Gemäss der Configuration der Aldoximessigsäure $\begin{array}{l} H - C - CH_2 \cdot COOH \\ \ \| \\ HO - N \end{array}$ steht er hier als der eigentliche Antipode des Methyls an der Spitze aller Radicale; allein da die aromatischen Aldoxime namentlich der Orthoreihe in der umgekehrten Configuration $\begin{array}{l} H - C - C_6H_5 \text{ (od. } C_6H_4X) \\ \ \| \\ N - OH \end{array}$ stabil sind, so wäre er danach hinter die aromatischen Radicale zu stellen. Dieser scheinbar regellose und wechselnde Einfluss des Wasserstoffs auf die Configuration dürfte vielleicht mit der Kleinheit und Beweglichkeit dieses Atoms zusammenhängen, welche Eigenschaften ja auch die Tautomerie der Wasserstoffverbindungen gegenüber der Isomerie der analogen Kohlenwasserstoffverbindungen bedingen.

Die beiden Radicale R_1 und R_2 bestimmen indess nicht nur die Beständigkeit der Configurationen, sondern auch das chemische Verhalten und besonders die intramolekularen, von der gegenseitigen Entfernung der Atome abhängigen Reactionen. Man hat danach geradezu anzunehmen, dass in den Molekeln $R_1 - CNOH - R_2$, die absolute Entfernung des Oximhydroxyls von den beiden Radicalen je nach der Stärke ihrer Anziehung wechselt, und daher wiederum von der obigen Wirksamkeits-Skala abhängig ist. Bedeute z. B. R_1 eine stark anziehende Gruppe und R_2 eine schwach anziehende, so können die beiden Configurationen folgendermaassen versinnbildlicht werden:

$$\begin{array}{l} R_1 - C - R_2 \\ \ \| \\ HO \searrow N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} R_1 - C - R_2 \\ \ \| \\ \ N \searrow OH \end{array}$$

Vermag nun bei Oximen von analoger Configuration das dem Hydroxyl benachbarte Radical z. B. R_2, mit dem Hydroxyl zu reagiren, etwa folgendermaassen:

$$\begin{array}{l} R_1 - C - R_2 \\ \ \| \\ \ N - OH \end{array} = \begin{array}{l} R_1 - C \\ \ ||| \\ \ N \end{array} + \begin{array}{l} R_2 \\ \ | \\ OH \end{array}$$

wobei R_2 unveränderlich sei, R_1 aber der Reihe nach durch verschiedene Gruppen der obigen Skala ersetzt werde, so wird dadurch der Verlauf derartiger typischer intramolekularer Reactionen regelmässig in demselben Sinne beeinflusst: Je näher

Digitized by Google

das variable Radicale R_1 dem Ende der Skala steht, um so weniger anziehend wirkt es; um so mehr wird das Radical R_2 den Wasserrest an sich herausziehen können, um so leichter wird also die Zersetzung erfolgen. Umgekehrt wird durch ein am Anfang der Skala stehendes, stark anziehendes Radical R_1 das zu ihm in Gegenstellung befindliche Hydroxyl der Wirkungssphäre des Radicales R_2 mehr entrückt und damit die obige Reaction erschwert bezw. ganz verhindert.

Als Beispiel diene der Zerfall der Synaldoxime und ihrer Carbonsäuren in Nitrile:

$$\begin{matrix} R_1-C-H \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R_1-C \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix}; \quad \begin{matrix} R_1-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R_1-C \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ OH \end{matrix}.$$

Dieser Zerfall erfolgt am leichtesten für $R_1 = CH_3$ und C_nH_{2n+1}: die Acetate des Acetaldoxims und seiner Homologen sowie des Oxims der Brenztraubensäure zerfallen spontan bezw. äusserst leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur; für $R_1 = C_4H_3S$ erhält man die ein wenig beständigeren Acetate des Thiophenaldoxims und des Oxims der Thiënylglyoxylsäure und für $R_1 = C_6H_5$ die noch etwas stabileren Acetate des Benzsynaldoxims und des Oxims der Phenylglyoxylsäure; endlich für $R_1 = CH_2 \cdot COOH$ ergeben sich die Aldoximessigsäure und die sogen. Ebert'sche Oximidobernsteinsäure oder Ketoximessigsyncarbonsäure, welche beide trotz analoger Configuration doch nicht mehr analog reagiren. Diese Veränderungen der Reaktionsfähigkeit werden also, wenn die Thiophenreihe der Kürze wegen ausgelassen wird, bedingt durch Veränderungen der absoluten Configuration, etwa im Sinne der Formeln:

$$\begin{matrix} CH_3-C-H \text{ od. } COOH \\ \| \\ N\swarrow OH \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5-C-H \text{ od. } COOH \\ \| \\ N-OH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} COOH\cdot CH_2-C-H \text{ od. } COOH \\ \| \\ N\searrow OH \end{matrix}$$

Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei fast allen intramolekularen Reactionen; so bei der Anhydrisirung von β-Ketoximsäuren und β-Oximidoketonen zu Oxazolderivaten (s. pag. 239). Dieselbe vollzieht sich z. B. äusserst leicht, wenn in der Gruppe $R-CNOH$ gesetzt wird für $R = CH_3$, aber äusserst schwer oder gar nicht für $R = COOH$ oder $COOC_2H_5$, entsprechend den Configurationsformeln

$$\begin{matrix} CH_3-C-CH_2\cdot COOH \text{ (od. } CH_2\cdot CO\cdot R) \\ \| \\ N\text{———}OH \end{matrix} \quad \text{und}$$

$$\begin{matrix} COOH-C-CH_2\cdot COOH \text{ (od. } CH_2\cdot CO\cdot R) \\ \| \\ N\text{————}OH \end{matrix}$$

Ueberall wird also die intramolekulare Zersetzung durch die bei derselben unbetheiligten Gruppen im wesentlichen in demselben Sinne beeinflusst: die absolute Configuration wird gemäss der obigen Skala regelmässig verändert.

Die specielle Wirkung der Alkoholradicale ist in diesen Fällen genau dieselbe wie bei stereoisomeren Aethylenkörpern: die Alkyle begünstigen meist intramolekulare Zersetzungen, indem sie die Configurationen herzustellen streben, welche die mit einander reagirenden Gruppen in grösster gegenseitiger Nähe enthalten. Bei ferneren Unterschieden kommt auch die Constitution der Alkoholradicale in Betracht, so z. B. bei dem empfindlichsten Gradmesser für intramolekulare Beziehungen, bei der Leitfähigkeit bezw. den Affinitätsconstanten (K). Diese Grössen werden in der homologen Reihe der α-Ketoximcarbonsäuren,

Digitized by Google

C_nH_{2n+1} — CNOH — COOH, ähnlich wie dies umgekehrt für die Schmelzpunkte gewisser Säurefamilien gilt, mit zunehmenden Werthen von *n* nicht regelmässig kleiner, sondern nehmen sprungweise ab und zu, mit immer kleiner werdenden Differenzen. Dies bedeutet, dass bei diesen Säuren von analoger Configuration das Oximhydroxyl zwar unter allen Umständen vom Carboxyl am stärksten angezogen wird, dass dem aber auf der andern Seite der Wasserstoff am kräftigsten und das Methyl am schwächsten, das Aethyl wieder etwas mehr, das Propyl wieder weniger entgegenwirkt u. s. w. — entsprechend den Schemata:

H — C — COOH
‖
N ⟍ OH
K = 0·0995

CH_3 — C — COOH
‖
N ⟋ OH
K = 0·0514

C_2H_5 — C — COOH
‖
N ⟍ OH
K = 0·0830

C_3H_7 — C — COOH
‖
N ⟋ OH
K = 0·0685

Dass die Affinitätsconstanten stereoisomerer Oximidosäuren stets erheblich verschieden sind und etwa innerhalb derselben Grössenordnung variiren, wie die der stereoisomeren Aethylencarbonsäuren, wurde bereits früher erwähnt. Aber auch hier zeigen sich merkwürdige Gegensätze, je nach der Entfernung der Gruppen NOH und COOH von einander.

Es gilt nämlich für

stereoisomere α-Ketoximsäuren

R — C — COOH
‖
HO — N
stärker

R — C — COOH
‖
N — OH
schwächer,

stereoisomere β-Ketoximsäuren

R — C — CH_2·COOH
‖
HO — N
schwächer

R — C — CH_2·COOH
‖
N — OH
stärker

stereoisomere γ-Ketoximsäuren

R — C·CH_2CH_2COOH
‖
HO — N
stärker

R — C·CH_2CH_2COOH
‖
N — OH
schwächer.

Die Affinitätsconstanten der Ketoximsäuren von analoger Configuration fallen und steigen also durch Einschiebung von CH_2 abwechselnd, was im Sinne der Entwicklungen auf pag. 220 jedenfalls bedeutet, dass die Strukturformel von Verbindungen mit längerer Kohlenstoffkette auch nicht annähernd der Ausdruck der wirklichen intramolekularen Distanzen sein kann.

2. **Stereoisomere Hydrazone,**

a — C — b
‖
R_1R_2N — N

und

a — C — b
‖
N — NR_1R_2 .

Die hierher gehörige Isomerie wurde zuerst nachgewiesen an dem in zwei Formen beobacheten Phenylhydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure (113); sodann wurde entdeckt, dass aus asymmetrischen Ketonchloriden a — CCl_2 — b und aromatischen Hydrazinen neben den gewöhnlichen, aus den Ketonen a — CO — b ausschliesslich gebildeten Hydrazonen in kleiner Menge auch stereoisomere Verbindungen entstehen (114). Von denselben sind bisher bekannt zwei Monophenylhydrazone des Anisylphenylketons, $CH_3O \cdot C_6H_4 \diagdown$ / $C_6H_5 \diagup$ $C = N \cdot NHC_6H_5$,

Digitized by

und zwei Diphenylhydrazone des Anisylphenyl- und des Tolylphenylketons, (CH_3O) oder $(CH_3)\cdot C_6H_4 \atop C_6H_5$ $>C:N\cdot N(C_6H_5)_2$. Letztere sind deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie die Deutung dieser Isomerie durch Strukturverschiedenheit innerhalb der Hydrazongruppe völlig ausschliessen. Die Configurationsformeln dieser Hydrazone als stereoisomere Stickstoffverbindungen:

$$\begin{array}{c} NO_2\cdot C_6H_4-C-COOH \\ \| \\ C_6H_5\cdot HN-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} NO_2\cdot C_6H_4-C-COOH \\ \| \\ N-NH\cdot C_6H_5 \end{array},$$

Hydrazone der o-Nitrophenylglyoxylsäure

$$\begin{array}{c} X\cdot C_6H_4-C-C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5HN-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} X\cdot C_6H_4-C-C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N-NH\cdot C_6H_5 \end{array},$$

Monophenylhydrazone substituirter Benzophenone

$$\begin{array}{c} X\cdot C_6H_4-C-C_6H_5 \\ \| \\ (C_6H_5)_2N-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} X\cdot C_6H_4-C-C_6H_5 \\ \| \\ N-N(C_6H_5)_2 \end{array},$$

Diphenylhydrazone substituirter Benzophenone

zeigen ihre Analogie mit den stereoisomeren Oximen, die sich auch in ihren Eigenschaften und besonders in ihren gegenseitigen Uebergängen deutlich ausspricht. Von den Hydrazonen der Orthonitrophenylglyoxylsäure geht das eine analog dem einen Oxim der Phenylglyoxylsäure in alkalischer Lösung in das andere über; es existirt eine alkalistabile und eine säurestabile Configuration. Die Hydrazone der asymmetrischen Ketone sind, gleich den asymmetrischen Oximen, $X\cdot C_6H_4-CNOH-C_6H_5$, in beiden Configurationen weniger leicht beweglich. Die labilen, niedriger schmelzenden und leichter löslichen Formen der monophenylirten Hydrazone lassen sich in die stabilen, höher schmelzenden und schwerer löslichen Isomeren verwandeln, und zwar leichter als die labilen Oxime; so z. B. durch alkoholische Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, durch Acetylchlorid und sogar durch Essiganhydrid und nachherigen Zusatz von Wasser u. s. w. Aber auch die stabilen Hydrazone können, allerdings nur zum kleinsten Theil, in die labilen zurückverwandelt werden, z. B. durch Zerlegen der Acetylchlorid-Additionsprodukte mit trocknem Ammoniak. Nur bei den diphenylirten Hydrazonen sind die Umwandlungsversuche erfolglos geblieben.

Für die Configurationsbestimmung der Hydrazone sind noch keine sicheren Anhaltspunkte gewonnen, da die für Oxime giltigen Methoden hier versagen.

Zu den stereoisomeren Hydrazonen gehört auch das in zwei Formen aufgefundene Diphenylsemicarbazid mit seinen beiden, die Gruppe (SCH_3) enthaltenden Aethern: $C_6H_5\cdot NH-C(N\cdot NHC_6H_5)-SH(CH_3)$ (115). Entsprechend den Configurationen

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH-C-SH \\ \| \\ C_6H_5\cdot NH-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH-C-SH \\ \| \\ N-NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

condensiren sich die beiden Isomeren mit Carbonylchlorid zu den strukturverschiedenen ringförmigen Substanzen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot N-C-SH \\ CO< \quad \| \\ C_6H_5\cdot N-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH-C-S \\ \| \quad >CO \\ N-N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Dieser Process verläuft nur bei dem zweiten Isomeren glatt, bei dem ersten unter Bildung beider Condensationsprodukte; dieses ist somit die labile, jenes die stabile Form.

Auch Carbodiphenylimid, $C_6H_5\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$, und Carboditolylimid,

Digitized by Google

$C_7H_7 \cdot N:C:N \cdot C_7H_7$, bestehen in zwei verschiedenen Formen (116), welche den Charakter von Stereoisomeren besitzen; doch sind bisher sichere Anhaltspunkte zur Bestimmung ihrer Configuration noch nicht vorhanden.

Die bisherigen Entwicklungen über geometrische Isomerie von Stickstoffverbindungen gelten zwar nur für dieses Element im dreiwerthigen Zustande; dass aber diese Art von Stereoisomerie auch bei Derivaten des fünfwerthigen Stickstoffs auftritt, zeigt sich unter anderem darin, dass die Verschiedenheit vieler isomeren Oxime auch in ihren Salzen, also in Verbindungen von der Strukturformel $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!>\!C = \overset{v}{N}\!\begin{matrix} \diagup H \\ -OH \\ \diagdown Cl \end{matrix}$ erhalten bleibt.

Nachtrag.

Während des Druckes dieses Artikels erschien eine Abhandlung von Ladenburg (Monatsber. der Berl. Academie 1892) über das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff, worin gezeigt wird, dass das Coniin durch Destillation seines Chlorhydrats mit Zinkstaub in ein Isomeres verwandelt wird, welches sich namentlich durch die Unlöslichkeit seines Platindoppelsalzes in Aether-Alkohol und durch ein geringeres Drehungsvermögen von dem Coniin unterscheidet. Da Structurverschiedenheit der beiden Isomeren und die Beimengung von inactivem Coniin durch besondere Versuche ausgeschlossen wird, so nimmt der Autor Stereoisomerie an und erklärt die Verschiedenheit durch die Asymmetrie des Stickstoffs, wie folgende Formeln zeigen sollen:

$$\begin{matrix} & H & & H & & H & & H & & & & C_3H_7 & \\ \leftarrow & C & - & C & - & C & - & C & - & N & - & C & \rightarrow \\ & H & & H & & H & & H & & H & & H & \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & H & & H & & H & & H & & H & & C_3H_7 & \\ \leftarrow & C & - & C & - & C & - & C & - & N & - & C & \rightarrow \\ & H & & H & & H & & H & & & & H & \end{matrix}$$

Dabei wird angenommen, dass auch der Stickstoff auf das Drehungsvermögen einen Einfluss ausübe und zwar in dem einen Fall (Coniin) in demselben Sinn, wie der Kohlenstoff, in dem anderen (Isoconiin) im entgegengesetzten Sinn So finden allerdings die beobachteten Thatsachen eine vollständige Erklärung, doch versäumt Ladenburg nicht, darauf hinzuweisen, dass eine direkte Bestätigung der Ansicht, wonach asymmetrische Stickstoffatome eine Einwirkung auf das polarisirte Licht veranlassen, weder ihm noch anderen Forschern, die schon früher Aehnliches versuchten, gelungen ist.

In der citirten Abhandlung wird dann noch gezeigt, dass eine ähnliche Umwandlung, wie sie das Coniin erfährt, auch dem Rechtspipecolin zukommt. Auch hier wird das Drehungsvermögen durch die Destillation mit Zinkstaub wesentlich herabgesetzt.

A. Hantzsch.

Stickstoff.*) Geschichtliches. Die längst bekannte Thatsache, dass ein abgesperrtes Volumen Luft nach Verbrennung eines Körpers in ihm nicht mehr

*) 1) Kopp, Gesch. d. Chem. 1, pag. 166; 3, pag. 195. 2) Kopp, Gesch. d. Chem. 3, pag. 134, 191. 3) Ebendas. 3, pag. 200; de aere mephitico. 4) Experiments and Observations on different kinds of Air. 5) Kopp, Gesch. d. Chem. 1, pag. 261, 262; 3, pag. 201. 6) Ueber »Luft und Feuer«. 7) Lavoisier, Oeuvres 2, pag. 125, 226; Kopp, Gesch. d. Chem. 3, pag. 205. 8) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3, Abthlg. 1, pag. 108. 9) Vergl. dieses Handwörterbuch, Artikel »Atmosphäre«. 10) Chem. Soc. 1883, 1, pag. 105—110. 11) Journ. Chem. Soc. 1884, 1, pag. 144—148. 12) Compt. rend. 51, pag. 286 u. 405; auch Jahrb. Min. 1860, pag. 711 und Ann. min. (5) 18, pag. 151, 219. 13) Journ. Chem. Soc. 1876, 1, pag. 137 u. 2, pag. 237. 14) Compt. rend. 74, pag. 482, 562. 15) Compt. rend. 61. 16) Wagner, Jahresb. 1874, pag. 88. 17) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 93a. 18) Ber. d. D. chem. Ges. 14, pag. 13. 19) Compt. rend. 53, pag. 77; Dingl. polyt. Journ. 161, pag. 396. 19a) B. d. D. chem. Ges. 5, pag. 591.

Digitized by Google

im Stande sei, die Verbrennung zu unterhalten, brachte BOYLE (1) auf die Vermuthung, dass bei jeder Verbrennung, beim Athmungsprocess, sowie bei der Verkalkung der Metalle ein Theil der Luft verbraucht werde. Doch gelang ihm die Trennung der Bestandtheile der Luft ebensowenig als MAYOW (2), der mit seiner Annahme, dass Verbrennung, Athmung und Verkalkung durch eine von ihm *spiritus nitro-aereus* benannte Materie bewirkt werde, sich auf dem richtigen Weg zur Erkenntniss befand. Erst RUTHERFORD (3) vermochte im Jahre 1772 den Stickstoff zu isoliren und als ein eigenthümliches, von der Luft verschiedenes Gas zu erkennen, welches weder für Athmung noch für Verbrennung tauglich war, und das er mephytische Luft nannte. SCHEELE, der gleichzeitig mit PRIESTLEY 1774 den Sauerstoff entdeckt hatte, nahm an, dass die Luft aus elastischen Flüssigkeiten von zweierlei Art zusammengesetzt sei. Beide Forscher suchten als eifrige Anhänger der Phlogistontheorie eine zu den Anschauungen dieser Theorie passende Erklärung für die Verbrennungserscheinungen und waren desshalb nicht im Stande, die eigentliche Natur des Stickstoffs als eines elementaren Gases zu erkennen. PRIESTLEY glaubte (4), dass ein Körper bei seiner Verbrennung sein Phlogiston an die Luft abgebe, und die mit dem Phlogiston behaftete Luft dann die bekannten Eigenschaften des Stickstoffs zeige. Er nannte diesen deshalb phlogistisirte Luft. SCHEELE, dessen Anschauungen über den Verbrennungsprocess noch verworrener waren (5), bezeichnete jenes Gas als verdorbene Luft (6). LAVOISIER, der frei war von den Vorurtheilen seiner Zeit, sprach zuerst die bestimmte Ansicht aus, dass die Luft ein Gemenge von Gasen sei und im Wesentlichen aus Sauerstoff und Stickstoff bestehe (7). Er führte eine vortreffliche Analyse der atmosphärischen Luft aus und erklärte die Verbrennung in der noch heute giltigen Weise. Den Bestandtheil der Luft, welcher sich für sich als untauglich zum Leben erwies, nannte er Azote (von α und ζωτικος). Aus dem Worte Azote wurde die deutsche Bezeichnung Stickstoff hergeleitet. CHAPTAL gab diesem Bestandtheil der Luft den Namen *Nitrogène* (von *Nitrum* Salpeter und γίγνομαι (Stamm γεν) werde erzeugt), weil er in der Salpetersäure, welche aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, vorkommt. Hiervon

20) Sill. Am. Journ. (3) 4, pag. 356. 21) Sill. Am. Journ. (3) 14, pag. 89. 22) L. SMITH, Sill. Am. Journ. (2) 12, pag. 366; Journ. f. pr. Chem. 55, pag. 110. 23) FR. RAGSBY, Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 4, pag. 630. 24) Arch. Pharm. 103, pag. 347; Jahresb. 1860, pag. 830. 25) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 558a. 26) Vergl. GRAHAM-OTTO 1881, 2, pag. 6, 5. Aufl. 27) Compt. rend. 97, pag. 240. 28) Compt. rend. 101, pag. 775—784; 102, pag. 951 bis 954; 104, pag. 205—209, 625—629; 109, pag. 281—287, 445—447. 29) Compt. rend. 106, pag. 805—809, 898—902, 982—987; 107, pag. 372—378; 109, pag. 210—213. 30) Compt. rend. 111, pag. 750—752. 31) Americ. chem. Journ. 12, pag. 526—547; 13, pag. 42—63. 32) Ber. d. D. chem. Ges. 15, pag. 551. 33) Chem. Centrlbl. 1863, pag. 881; 1868, pag. 209; Compt. rend. 66, pag. 172. 34) PFLÜGER's Arch. f. Phys. Bd. 19, pag. 347—416. 35) Zeitschr. f. Biolog. 16, pag. 508—549; PFLÜGER's Arch. f. Phys. Bd. 26, pag. 218. 36) KOPP, Gesch. d. Chem. 1, pag. 308. 37) Vergl. d. Handwbch., Bd. II, pag. 74. 38) Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 126. 39) Compt. rend. 113, pag. 71—72. 40) Journ. pr. Chem. 24, pag. 75; Pharm. Centralbl. 1842, pag. 437. 41) Chem. News 33, pag. 90. 42) Ber. d. D. chem. Ges. 16, pag. 2752b. 43) Bull. soc. chim. (2) 13, pag. 314; Zeitschr. Chem. 1870, pag. 384. 44) L'institut par ARNOULT, section des sciences math., phys. et nat. 1851, pag. 11. 45) POGG. Ann. Ergänzgsbd. 2, pag. 385. 46) Ann. Chem. Pharm. 77, pag. 107. 47) HERMANN ERNST u. ALB. FRICKE in Görlitz, D. R.-P. 13913 vom 2. März 1880. 48) LEON QUENTÉN BRIN u. ARTHUR, BRIN in Paris, D. R.-P. 34405 vom 14. Febr. 1885, Kl. 12, u. D. R.-P. 46730 vom 11. Juli 1888, Kl. 12. 49) Chem. News 5, pag. 246; Jahresb. 1862, pag. 91; DINGL. polyt. Journ. 166,

Digitized by Google

stammt auch die bei uns übliche chemische Nomenclatur des Stickstoffs mit dem Zeichen N (8).

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft (9), die ungefähr 80% dieses Gases enthält, in gebundenem Zustande in den vielen und weit verbreiteten Salzen der Salpetersäure und salpetrigen Säure, im Ammoniak und seinen Salzen, sowie in den meisten organischen Substanzen des Thier- und Pflanzenreichs, in denen er zumeist mit Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff vereinigt ist. W. FOSTER (10) fand in der Durhamkohle 1·73% N, wovon 14·50% als NH_3, 1·56% als CN und 35·26% als freier Stickstoff entwickelt wurden, während der Rest im Coaks zurückblieb; bedeutend grössere Stickstoffmengen entdeckte W. SMITH (11) in anderen Coaks. DELESSE (12) fand den Granit der Vogesen stickstoffhaltig. Im grünen Flussspat waren 0·08 Tausendstel, im Rauchquarz aus Granit 0·20, im Opal aus Trachyt 0·30, im grosskrystallinischen Schwerspat 0·1 Tausendstel Stickstoff enthalten; freier Stickstoff wurde von DAVY und W. V. HARTLEY (13) als Einschluss in Mineralien gefunden. TROOST und HAUTEFEUILLE (14), CAILLETET (15), PÄRRY (16) bemerkten, dass beim Erhitzen von Eisen sich Stickstoff entwickele, und FRIEDRICH C. G. MÜLLER (17) bestätigte dies, indem er zugleich nachwies, dass dieser Stickstoff nicht in Folge Oberflächenanziehung oder Porenabsorption, sondern als intermolekularer Einschluss vorhanden sei (18). BOUSSINGAULT (19) fand in dem Meteoreisen von Lenarto in Ungarn 0·011% Stickstoff, MALLET (19a) constatirte Stickstoff im Meteor von Virginia und C. A. YOUNG und DRAPER (21) machten die Gegenwart des Stickstoffs in der Sonne wahrscheinlich. Aus den Quellen von YALOVA (22) (Kleinasien) und von PETERSDORF (23) (bei Wien) entweicht fast reines Stickgas. In verschiedenen explosiven Gasgemischen des Kalisalzbergwerkes in Stassfurt fanden REICHARDT (24) 70%, H. PRECHT (25) 5·804 Vol.-Proc. Stickstoff. In den Gesteinsschichten der ältesten Formation kommen fast gar keine Stickstoffverbindungen vor, woraus man vielleicht den Schluss ziehen darf, dass zur Zeit der Entstehung unserer Erde der N entweder keine Verbindungen einging, oder die anfangs entstandenen Verbindungen durch Wasser unter Ammoniak-

---

pag. 76. 50) Journ. chem. méd. 10, pag. 15; BERZELIUS, Jahresb. 24, pag. 96. 51) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl. 1881, 2, pag. 15. 52) Compt. rend. 69, pag. 706; Chem. Centr. 1870, pag. 366; Zeitschr. Chem. 1869, pag. 407. 53) Ann. Chim. Phys. (3) 26, pag. 296; Ann. Chem. Pharm. 72, pag. 225. 54) B. d. D. chem. Ges. 10, pag. 1387. 55) Pharm. Viertelj. 20, pag. 137; Chem. Centr. 1870, pag. 789. 56) Ann. Chim. Phys. (3) 68, pag. 183; Jahresb. 1863. pag. 158. 57) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl. 1881, 2, pag. 13. 58) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1876/77, pag. 24. 59) PELOUZE, Ann. Chim. Phys. (3) 2, pag. 49. 60) Ber. d. D. chem. Ges. 10, pag. 1388. 61) Sill. Am. Journ. 18, pag. 259; BERZELIUS, Jahresb. 12, pag. 71. 62) Compt. rend. 33, pag. 401; Ann. Chem. Pharm. 80, pag. 267; Jahresb. 1851, pag. 321. 63) Journ. Pharm. 13, pag. 322; BERZELIUS, Jahresb. 8, pag. 80. 64) Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 1399b. 65) Compt. rend. 85, pag. 1270. 66) Compt. rend. 96, pag. 1225. 67) W. Monatsh. f. Chem. 6, pag. 204—248. 68) Compt. rend. 97, pag. 1553. 69) Compt. rend. 98, pag. 982. 70) Compt. rend. 99, pag. 133. 71) W. Monatsh. f. Chem. 6, pag. 204 bis 248. 72) Compt. rend. 100, pag. 350—352. 73) Compt. rend. 113, pag. 186—189. 74) Jahresb. 1847 u. 1848, pag. 390. 75) Ebenda. 76) WIEDEMANN, Ann. 6, pag. 536. 77) Compt. rend. 92, pag. 1086. 78) Compt. rend. 102, pag. 1010—1012. 79) Compt. rend. 92, pag. 1086. 80) Chem. Soc. Journ. 1881, 1, pag. 66. 81) Ann. Chem. 96. 82) Ber. d. D. chem. Ges. 5, pag. 692, ausf.: archives neerlandaises Bd. 6, Jahrg 1871. 83) POGG. Ann. 1874, Jubelbd. pag. 82. 84) Compt. rend. 102, pag. 1010—1012. 85) BUNSEN, Gasom. Methoden, 2. Aufl. pag. 209. 86) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 136; BUNSEN, Gasometr.

Digitized by Google

entwicklung zersetzt wurden. Dem Ammoniakgehalt der Luft entnahmen dann später die Pflanzen den zur Erzeugung der Proteïnsubstanzen, der Pflanzenbasen, sowie anderer stickstoffhaltiger für ihr Gedeihen wesentlichen Bestandtheile nothwendigen Stickstoff, und aus den Pflanzen endlich zogen die sich von ihnen nährenden Thiere ihren Stickstoffbedarf (26). Anderer Anschauung über die Entstehung der ersten Stickstoffverbindungen sind A. MÜNTZ und E. AUBIN (27), welche glauben, dass dieselben in früheren Erdperioden bei der Verbrennung der Elemente entstanden seien. Sie fanden, dass beim Verbrennen von 1 Grm. H in der Luft 0·001 Grm. Salpetersäure, beim Verbrennen von 1 Grm. Mg sogar 0·1 Grm. Salpetersäure sich bilden. Ehe auf der Erde sich die Vegetation entwickelte, war ein Vorrath von salpetersauren Verbindungen vorhanden, den dann die Pflanzen ausnutzten. Eine Neuerzeugung der verbrauchten Stickstoffverbindungen findet durch die Elektricität statt. Nach BERTHELOT (28) sind Pflanzenböden, gleichgültig, ob sie bewachsen sind oder nicht, im Stande, freien, atmosphärischen Stickstoff, welchen sie nicht den Stickstoftverbindungen der Atmosphäre oder dem Regen verdanken, zu fixiren und zwar in erhöhtem Maasse unter dem Einfluss von Elektricität. Hierdurch würde man sich die unerschöpfliche Fruchtbarkeit des natürlichen Bodens erklären können. SCHLÖSING (29) bestreitet zum Theil diese von BERTHELOT wiederholt nachgewiesenen Thatsachen. Die Fixirung von freiem Stickstoff in Thonböden besonders wird durch Mikroorganismen veranlasst: nach SCHLÖSING (30), W. O. ATWATER und C. D. WOODS (31) sind die Pflanzen, besonders die Leguminosen, unter dem Einfluss gewisser Organismen befähigt, freien Stickstoff aus der Atmosphäre aufzunehmen. Letzterer tritt auch als Produkt der Fäulniss stickstoffhaltiger Körper auf und entsteht hierbei nach B. E. DIETZEL (32) ausschliesslich in Folge der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine, Ammoniak und Verbindungen des Leucins. REGNAULT und REISET (33) behaupten, dass auch der thierische Organismus freien Stickstoff als Produkt der Umsetzung der Albuminate auszuscheiden vermöge und werden in ihrer Ansicht durch J. SEEGEN und NOWACK (34) gestützt, während M. PETTENKOFER und C. VOIT (35), sowie andere Forscher derselben widersprechen. —

Methoden, 2. Aufl. pag. 209. 87) Compt. rend. 76, pag. 562; DINGL. polyt. Journ. 208, pag. 331. 88) Lond. Royl. Soc. Proc. 12, pag. 424; Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, pag. 262; Chem. News 18, pag. 121. 89) Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 962, 1031, 1609. 90) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 1443. 91) Mém. de l'acad. scienc. d. Par. 26, pag. 302. 92) POGG. Ann. 143, pag. 14; 148, pag. 526. 93) Lond. Roy. Soc. Proc. 18, pag. 49. 94) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 2141. 95) ebenda 24, pag. 1832; Zeitschr. f. phys. Chem. 24, pag. 1. u. 140. 96) Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 1832. 97) Ann. chim. phys. (4) 26, pag. 236; Compt. rend. 78, pag. 617; POGG. Ann. 153, pag. 149. 98) Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 1823—32; vergl. auch GLADSTONE, Arch. Soc. Helv. scien. nat. 16, pag. 192 (1886); Proceed. Lond. Roy. Soc. 42, pag. 401 (1887); Chem. Soc. Journ. 50, pag. 609, (1886). 99) Lond. Roy. Soc. Proc. 13, pag. 153; Phil. Mag. (4) 28, pag. 64; Philos. Transact. for 1865. 100) POGG. Ann. 144, pag. 300. 101) Nova Acta Soc. sc. Upsala (3) 9 (1875); Bull. soc. chim. (2) 25, pag. 183. 102) L. Roy. Soc. Proc. 1872; POGG. Ann. 147, pag. 106. 103) Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 354; Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 52. 104) POGG. Ann. 135, pag. 497, 137, 337; Compt. rend. 70, pag. 125; POGG. Ann. 147, pag. 321; 149, pag. 103, 105; 154, pag. 149. 105) Sitzungsb. d. math.-phys. Cl. d. Münch. Ac. 1879, pag. 171. 106) Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 973; L. Royl. Soc. Proc. 21, pag. 282. 107) Unters. über d. Gesetz d. chem. Prop. Leipzig 1867, pag. 223 u. 321. 108) Phil. Trans. 129, pag. 13. 109) Compt. rend. 45, pag. 709; Jahresb. 1857, pag. 30. 110) Compt. rend. 20, pag. 1047; Ann.

Digitized by Google

Darstellung. Man gewinnt den Stickstoff entweder aus der atmosphärischen Luft selbst oder durch Zersetzung bestimmter chemischer Stickstoffverbindungen.

Die Gewinnung des Stickstoffs aus der atmosphärischen Luft bietet wegen der chemischen Indifferenz des Gases keine Schwierigkeiten. Während man die Kohlensäure der Luft mit Hilfe von Natronkalk oder Kalilauge, den Wasserdampf durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure zurückhalten kann, wird der Luft ihr Sauerstoff bei jeder Oxydation entzogen, und nur die Temperatur, bei der diese stattfindet, ist nach der Wahl des zu oxydirenden Körpers eine verschiedene.

Mehr von historischem als von praktischem Interesse ist die Darstellung des Stickstoffs durch LAVOISIER (36), der sich als Oxydationsmittel des in die Nähe des Siedepunktes erhitzten Quecksilbers bediente, welches sich mit dem Sauerstoff der Luft zu rothem Quecksilberoxyd vereinigte, während der Stickstoff zurückblieb.

Zur Demonstrirung des Oxydationsvorganges wird jetzt meist brennender Phosphor angewandt. Der Versuch wird in folgender Weise angestellt: Auf eine Korkscheibe, welche auf dem Wasser einer pneumatischen Wanne schwimmt, setzt man ein Porcellanschälchen, in dem sich einige Stückchen trocknen, weissen Phosphors befinden. Ueber die Korkscheibe stülpt man eine oben mit einem Tubulus versehene Glasglocke, welche auf Glasstäben ruht, so dass das Wasser in dieselbe eintreten kann. Man entzündet nun mittelst eines erwärmten Eisendrahtes oder durch Berührung mit einem heissen Glasstabe den Phosphor und schliesst rasch den Tubulus mit einem Gummistopfen. In dem Maasse, wie der brennende Phosphor sich oxydirt, wird dem in der Glocke abgesperrten Luftvolumen Sauerstoff entzogen. Das Wasser steigt in der Glocke allmählich in die Höhe und nimmt etwa $\frac{1}{5}$ derselben ein, während das bei der Verbrennung sich bildende Phosphorpentoxyd sich im Sperrwasser zu Phosphorsäure löst. $\frac{4}{5}$ der Glocke ist nun mit Stickstoff erfüllt, der aber nie ganz sauerstofffrei sein kann, weil die lebhafte Verbrennung des Phosphors in einer sehr sauerstoffarmen Atmosphäre aufhört. Weisser Phosphor entzieht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ihren Sauerstoff, nur ist hierzu längere Zeit erforderlich.

Wenn man einen von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten Luftstrom über metallisches, rothglühendes Kupfer leitet, oxydirt sich dasselbe durch den Sauerstoff der Luft zu Kupferoxyd, während Stickstoffgas entweicht (37). Um dasselbe rein zu erhalten, empfiehlt CARIUS (38), fein vertheiltes Kupfer, das man durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoff erhält, anzuwenden. Da

Pharm. 56, pag. 204. 111) BERZELIUS, Jahresb. 24, pag. 44. 112) Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 449—454. 113) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 11. 114) L. Royl. Soc. Proc. 40, pag. 329. 115) Compt. rend. 108, pag. 543—546. 116) Landw. Vers.-Stat. 1888, Bd. 35, pag. 217. 117) Chem. Centrbl. 1890, 1, pag. 666. 118) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 1443. 119) Compt. rend. 84, pag. 61; Ann. chim. phys. (5) 12, pag. 440. 120) Journ. pr. Chem. 84, pag. 193; Zeitschr. f. Chem. 1861, pag. 630. 120a) Journ. f. pr. Chem. 86, pag. 129; Ann. Chem. Pharm. 124, pag. 1. 121) Ann. Chem. Pharm. 119, pag. 176. 122) Ber. d. D. chem. Ges. 10, pag. 2145. 123) Ann. Chem. 174, pag. 31. 124) BUNSEN, Gasometr. Meth., 2. Aufl., pag. 71. 125) Math. naturw. Ber. aus Ungarn, Bd. 1, 2. 126) Bull. soc. chim. (3) 2, pag. 360—377 u. 734—41. 127) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 1553. 127a) CHABRIER, Compt. rend. 75, pag. 484; T. U. DONKIN, L. Roy. Soc. Proc. 31, pag. 281. 128) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 1455. 129) POTILITZIN, Sitzber. d. russ. chem. Ges. am 4./16. Mai 1878. 130) DEHERAIN u. MAQUENNE, Compt. rend. 93, pag. 1021. 131) Chem. News 48, pag. 253. 132) Chem. Soc. Journ. 1881, 1, pag. 128. 133) Chem. Soc. Journ. 1881, 1, pag. 357. 134) s. d. Handwb. unter »Analyse«. 135) FRESENIUS, quant. Anal., 4. Aufl., 2, pag. 4. 136) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 1178a. 137) IRA REMSEN, Ber. d. D. chem. Ges. 13, pag. 348. 138) Ber. d. D. chem. Ges. 7, pag. 2317. 139) Gazz. med. d. Bologna Ser. 6, Vol. 1. 140) Chem. Ztg. 14, pag. 157. 141) FRESENIUS, quant. Anal., 4. Aufl., 2, pag. 4. 142) Anl. z. Anal. organ. Körper, 2. Aufl., pag. 66. 143) FEHLING, Handwörterb. d. Chem. Suppl. z. 1. Aufl., pag. 200. 144) Journ. pr. Chem. 41, pag. 177. 145) Ann. Chem. 78, pag. 241. 146) Ann. Chem. 95, pag. 64. 147) FEHLING,

Digitized by Google

das Kupfer Wasserstoffgas absorbirt, welches es bei höherer Temperatur wieder abgiebt, enthält das Stickstoffgas meist geringe Mengen desselben. Deshalb räth A. LEDUC (39), das Kupfer unterhalb Rothgluth zu reduciren, dasselbe beim Ueberleiten der Luft nur bis zu dunkler Rothgluth zu erhitzen und am Ende des Rohres eine etwa 10 Centim. lange Schicht des Metalles oxydirt zu halten. DUMAS und BOUSSINGAULT bestimmten das specifische Gewicht des Stickstoffs nicht ganz richtig, weil in Folge der von ihnen angewandten Gewinnungsmethode (40) des Gases der Stickstoff nicht völlig frei von Wasserstoff sein konnte. S. LUPTON (41) leitet die Luft, welche er über das rothglühende Kupfer streichen lässt, zuvor durch eine concentrirte wässrige Ammoniaklösung. Der Wasserstoff des mitgeführten Ammoniaks reducirt das gebildete Kupferoxyd wieder, so dass der Process ein ununterbrochener sein kann. M. ROSENFELD (42) zieht für Vorlesungsversuche dem brennenden Phosphor die Anwendung eines brennenden bleihaltigen Stanniolstreifens vor, den er auf einem Gestelle unter der das abgesperrte Luftvolumen enthaltenden Glocke aufhängt. BERTHELOT (43) übergiesst in einem sehr geräumigen Kolben reine Kupferdrehspähne mit Ammoniak, dass sie nur theilweise bedeckt sind, schüttelt von Zeit zu Zeit um, verdrängt nach 1—2 Tagen, in welcher Zeit aller Sauerstoff absorbirt ist, den Stickstoff durch mit Kupfer und Ammoniak sauerstofffrei gemachtes Wasser und wäscht ihn mit concentrirter Schwefelsäure. DUMOULIN (44) erhielt reines Stickgas, indem er ein Gemisch von Kohlensäure-freier Luft (100 Vol.) mit Wasserstoff (42 Vol.) über glühenden Platinschwamm leitete, während GROVE (45) durch den elektrischen Strom die gleiche Wirkung erzielte. Von den zahlreichen leicht oxydirbaren Körpern, die der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff entziehen, eignen sich für Demonstrationen diejenigen, deren Oxydationsprodukte eine auffällige Farbenveränderung erkennen lassen, am besten. Schüttelt man z. B. Eisenvitriol, dem man die zur Fällung des Eisenhydroxyduls ausreichende Menge Natronlauge hinzugesetzt hat, mit Luft in einer gut verkorkten Flasche, so geht das grünliche Hydroxydul, $Fe(OH)_2$, allmählich in das rothbraune Hydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, über, während die Flasche dann von gas-

---

Handwörterb. d. Chem. 2, 2. Aufl., 1. pag. 878. 148) Chem. News 50, pag. 191. 149) Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 63. 150) Ber. d. D. chem. Ges. 18, pag. 1441. 151) Ann. Chem. 95, pag. 74. 152) Americ. Journ. of Sc. and. Arts, Vol. 48; Zeitschr. f. anal. Chem. 11, pag. 206. 153) K. ZULKOWSKI, Ann. Chem. 182, pag. 296; Ber. d. D. chem. Ges. 13, pag. 1096; W. HANKO, Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 451; H. SCHWARZ, ebenda 13, pag. 771; E. LUDWIG, ebenda 13, pag. 883; W. STÄDEL, Zeitschr. f. anal. Chem. 19, pag. 452; R. SCHMITT, Journ. pr. Chem. 24, pag. 444; M. ILINSKI, Ber. d. D. chem. Ges. 17, pag. 1347. 154) Zeitschr. f. anal. Chem. 7, pag. 430. 155) Journ. of. chem. soc. 39, pag. 463; Zeitschr. f. anal. Chem. 22, pag. 238. 156) Proc. roy. soc. 34, pag. 166; Beibl. z. Ann. d. Phys. u. Chem. 7, pag. 322. 157) Ber. d. D. chem. Ges. 17, pag. 29. 158) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 446. 159) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, pag. 409. 160) DINGL. polyt. Journ. 163, pag. 426 (1862). 161) Ann. Chem. 233, pag. 375. 162) Zeitschr. f. anal. Chem. 11, pag. 324; 12, pag. 316; 13, pag. 460. 163) Ebenda 12, pag. 354; Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 1407. 164) Ber. d. d. chem. Ges. 11, pag. 1557. 165) Journ. of chem. Soc. 1881, pag. 87; Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 412. 166) Chem. News 45, pag. 159; Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 584. 167) Ber. d. D. chem. Ges. 16, pag. 2548; Zeitschr. f. anal. Chem. 23, pag. 244. 168) Repert. anal. Chem. 1883, pag. 1; Zeitschr. f. anal. Chem. 22, pag. 436. 169) Repert. f. anal. Chem. 1882, pag. 331; Zeitschr. f. anal. Chem. 24, pag. 451. 170) Compt. rend. 113, pag. 503. 171) Journ. of chem. soc. 159, pag. 433; Journ. Pharm. Chim. (4) 22, pag. 39. 172) Chem. Ztg. 8, pag. 650. 173) Chem. Ztg. 8, pag. 1741. 174) Ber. d. D. chem. Ges. 10, pag. 1174. 175) Mon. scient. 1880.

Digitized by Google

förmigen Körpern fast nur Stickstoff enthält. Vortrefflich eignet sich auch Manganhydroxydul, dessen weisse Farbe hierbei in die schwarze des Hydroxyds übergeht. Rasch sauerstoffentziehend wirken eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, feinzertheiltes angefeuchtetes Blei, eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure (46). Weniger gut entziehen der Luft alkalische Lösungen von Gerbsäure und Gallussäure den Sauerstoff. Eine schnelle Absorption des Sauerstoffs wird erzielt, wenn man Luft unter einem Druck von 4 Atmosphären in mit leicht oxydirbaren Stoffen gefüllte Gefässe, die in Rotation versetzt werden können, presst (47). Ein Patent (48) empfiehlt die Anwendung von schwammigem, auf 500—600° erhitzten Baryt als Absorptionsmittel. Bei 800° giebt der Baryt den absorbirten Sauerstoff wieder ab, sodass das Verfahren auch zur Entwicklung von Sauerstoff verwerthet werden kann.

Die zweite Methode zur Darstellung des Stickstoffs beruht auf der Zersetzung seiner Verbindungen. Leitet man Chlorgas in nicht zu concentrirte Ammoniakflüssigkeit, so entsteht neben Salzsäure Stickstoff. Nach ANDERSON (49) ist der so dargestellte Stickstoff durch Sauerstoff verunreinigt. Eine lebhafte Stickstoffentwicklung findet auch statt, wenn man Salmiak in Stücken in wässrigen Chlorkalk bringt, in Folge der Einwirkung der im Chlorkalk enthaltenen unterchlorigen Säure. Da durch Einwirkung der entstehenden Salzsäure auf Salmiak sich Chlorstickstoff bilden würde, muss man in alkalischer Lösung arbeiten. E. MARCHAND (50) mischt wässrigen Chlorkalk mit Ammoniak, ein Verfahren, welches OTTO (51) ebensowenig wie das vorher beschriebene für empfehlenswerth erachtet. C. CALVERT (52) erhielt das Gas durch Behandeln einer Chlorkalklösung mit schwefelsaurem Ammoniak in nahezu quantitativer Ausbeute. Eine häufig angewandte Methode beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des salpetrigsauren Ammons, welches, in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben erhitzt, in Stickstoff und Wasser zerfällt. Man wendet in der Regel kein reines Ammoniumnitrit an, sondern das durch Umsetzung zwischen einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium und gepulvertem Salmiak sich bildende Salz. Nach CORENWINDER stellt man sich (53) eine geeignete Lösung des Salzes dar, in dem man salpetrige Säure in mässig concentrirte Kalilauge

pag. 1259. 176) Journ. f. pr. Chem. N. F. 8, pag. 10. 177) Ber. d. D. chem. Ges. 11, pag. 1558. 178) Dessen Handbuch f. agriculturchem. Analys., deutsche Ausgabe, pag. 18. 179) Chem. Ztg. 5, pag. 703. 180) Zeitschr. f. anal. Chem. 22, pag. 366. 181) HEFFTER, HOLLRUNG u. MORGEN, Chem. Ztg. 8, pag. 432; PETRI u. TH. LEHMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, pag. 200; E. BOSSHARD, Zeitschr. f. anal. Chem. 24, pag. 199; E. PFLÜGER u. K. BOHLAND, Arch. f. d. ges. Physiol. 35, pag. 454 u. 36, pag. 102; TH. PFEIFFER u. F. LEHMANN, Zeitschr. f. anal. Chem. 24, pag. 388; KREUSLER, ebenda 24, pag. 393 u. 453; Landw. Versuchsstat. 31, pag. 269; F. W. DAFERT, Ztschr. f. anal. Chem. 24, pag. 454; BALCKE, Wochenschr. f. Brauerei 1, No. 11; RINDELL u. HANNIN, Zeitschr. f. anal. Chem. 25, pag. 155; CZECZETKA, Monatsh. f. Chem. 6, pag. 63; ULSCH, Chem. Centralbl. 1886, pag. 375. BRUNNEMANN u. SEYFERT, Chem. Ztg. 8, pag. 1820; R. WARINGTON, Chem. News 52. pag. 162; J. W. GUNNING, Zeitschr. f. anal. Chem. 28, pag. 188. 182) Chem. Centrbl. 16, pag. 17 u. 113; Zeitschr. f. anal. Chem. 24, pag. 455. 183) KULISCH, Zeitschr. f. anal. Chem. 25, pag. 149; ARNOLD, Chem. Centrbl. 1886, pag. 337. 184) Chem. Centrbl. 1886, pag. 161. 185) Chem. Centrbl. 1886, pag. 433. 186) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, pag. 422; Landw. Versuchsstat. 28, pag. 165. 186) Arch. f. Physiol. 1890; 46, pag. 581; Chem. Ztg. 1890; Repetitor, pag. 41. 187) Chem. Ztg. 14, pag. 269. 188) Chem. Ztg. 14, pag. 1223. 189) Landw. Versuchsstat. 28, pag. 343—367. 190) Landw. Versuchsstat. 10, pag. 516; Zeitschr. f. anal. Chem. 8, pag. 344, 494. 191) Journ. pr. Chem. (N. F.) 4, pag. 364. 192) Journ. of chem. soc. N. S. 5, pag. 591. 193) Ann. Chem. 124, pag. 70; 125, pag. 40.

Digitized by Google

leitet, bis saure Reaction eintritt, mit Kalilauge neutralisirt, zu 1 Vol. dieser Flüssigkeit 3 Vol. concentrirte Salmiaklösung setzt und dann gelinde erwärmt. Da alles Stickgas, welches durch Zersetzung von nicht chemisch reinem Ammoniumnitrit gewonnen wird, noch geringe Mengen Stickstoffoxyde enthält, empfiehlt W. GIBBS (54), die Salzlösung mit concentrirter saurer chromsaurer Kalilösung zu neutralisiren, wobei die niederen Oxyde alle in Salpetersäure übergeführt werden, welche zurückbleibt. LEVY (55) stellte Stickstoff durch Zersetzung von saurem chromsaurem Ammoniak dar, und in ähnlicher Weise verfuhr RAMON DE LUNA (56), der ein inniges Gemenge gleicher Theile von Salmiak und Kaliumbichromat in einer Retorte erhitzte und das sich entwickelnde Stickstoffgas durch eine Eisenvitriollösung von Stickoxyd befreite. GRAHAM-OTTO (57) hält die Methode BÖTTGER's (58) für die beste, bei der eine Lösung von 1 Thl. Kaliumbichromat, 1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. käufliches Natriumnitrit und 3 Thln. Wasser angewendet wird. — Stickstoff entwickelt sich auch beim Erhitzen von Nitrosulfosäure mit Schwefelammonium (59).

W. GIBBS (60) beobachtete bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 an der einen Platinelektrode das Auftreten von Stickstoff. v. EMMET (61) tauchte ein Stück Zink in geschmolzenes salpetersaures Ammon und erhielt dabei stürmische Gasentwicklung von N. Durch Einwirkung von 3 Thln. salpetersaurem Ammoniak auf 1 Thl. Salmiak bei mässiger Wärme stellte MAUMENÉ (62) den Stickstoff dar. SOUBEIRAN (63) wandte 2 Thle. Salpeter auf 1 Thl. Salmiak an. Chemisch reinen Stickstoff erhielt BÖTTGER (64) durch Einwirkung von Silbersuperoxyd auf Ammoniak, wobei sich gleichzeitig Knallsilber, das im Ammoniak gelöst bleibt, bildet.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, gegen Pflanzenfarben indifferentes Gas. L. CAILLETET (65) glückte zuerst unter Anwendung von grossem Druck und sehr niedriger Temperatur die Verflüssigung des Stickgases. S. WROBLEWSKY und K. OLSZEWSKI (66) vermochten dasselbe bei —136° und 150 Atmosphären Druck nicht zu verflüssigen. Liessen sie aber derartig comprimirten Stickstoff sich langsam auf 50 Atm. Druck ausdehnen, so wurde er, in Folge der hierbei noch weiter sinkenden Temperatur, zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, die einen scharfen Meniscus zeigte, in wenigen Sekunden aber wieder verdampfte. S. WROBLEWSKY (67) bestimmte die kritische Temperatur im Mittel zu —146·35°, den kritischen Druck bei 32·5 Atm. Indem er den Stickstoff durch siedenden Sauerstoff (Siedep. — 185°) abkühlte und ein wenig von seinem Drucke befreite, erhielt er ihn in festem Zustande, als schneeige, voluminöse Krystallflocken. Der Siedepunkt wurde von WROBLEWSKY (69) mit Hilfe einer thermoelektrischen Säule bei —193·1°, von K. OLSZEWSKI (70) bei —194·4° unter 1 Atm. Druck, bei —213° im Vacuum gefunden. Die Erstarrungstemperatur fand WROBLEWSKY (71) unter einem Druck von 70—60 Millim. bei —203°, OLSZEWSKI (72) unter einem Druck von 60 Millim. bei —214°. Das specifische Gewicht des Stickstoffs beträgt nach DUMAS und BERZELIUS 0·968, nach DUMAS, BOUSSINGAULT und A. LEDUC (73) 0·972, nach THOMSON 0·9729, nach REGNAULT (74) 0·97137. Ein Liter des Gases wiegt nach REGNAULT bei 760 Millim. Druck und 0° 1·256167 Grm., nach PH. v. JOLLY's (76) sehr genauen Untersuchungen für 45° Breite am Meeresniveau 1·2574614 Grm. L. CAILLETET und P. HAUTEFEUILLE (77) fanden das specifische Gewicht unter 200 Atm. Druck bei 0° zu 0·37, unter 390 Atm. Druck bei 0° zu 0·38, bei —23° unter 200 Atm. Druck zu 0·41, unter 250 Atm. Druck zu 0·42 und unter 300 Atm. Druck zu 0·44. WROBLEWSKY

Digitized by Google

bestimmte (78) bei —146·5° und 38·45 Atm. Druck die Dichte des Stickstoffs gegen Wasser von 4° zu 0·4522, bei —193° und 1 Atm. Druck zu 0·83 und bei —202° und 0·105 Atm. Druck zu 0·866. Er berechnete das Atomvolumen in der Nähe des Erstarrungspunktes bei —203° zu etwa 15·5, während CAILLETET und HAUTEFEUILLE es bei —23° zu 31·8 (79), RAMSAY (80) zu 7 und KOPP (81) zu 2·3 angeben. J. A. GROSHANS (82) bestimmte das Siedepunktsäquivalent des Stickstoffs zu 3. Der Ausdehnungscoëfficient ist nach JOLLY (83) 0·0036677, nach WROBLEWSKI (84) bei —193° 0·007536 unter Atm. Druck, bei —202° 0·004619 unter Druck von 0·105 Atm.

Von Wasser wird der Stickstoff nur in geringen Mengen absorbirt. Der Absorptionscoëfficient ist:

$$C = 0{\cdot}20346 - 0{\cdot}00053887t + 0{\cdot}000011156t^2.$$

Nach BUNSEN (85) absorbirt 1 Vol. Wasser bei 760 Millim. Druck:

bei 0°	. . .	0·02035 Vol. N.
„ 4°	. . .	0·01843 „ „
„ 6·2°	. . .	0·01751 „ „
„ 10°	. . .	0·01607 „ „
„ 12·6°	. . .	0·01520 „ „
„ 15°	. . .	0·01478 „ „
„ 17·7°	. . .	0·01436 „ „
„ 23·7°	. . .	0·01392 „ „

In Alkohol ist der Stickstoff etwas leichter löslich (86). 1 Vol. Alkohol absorbirt

bei 1·9°	. . .	0·12561 Vol. Stickgas
„ 6·3°	. . .	0·12384 „ „
„ 11·2°	. . .	0·12241 „ „
„ 23·8°	. . .	0·11973 „ „

Der Absorptionscoëfficient ist $C = 0{\cdot}126338 - 0{\cdot}000418t + 0{\cdot}0000060t^2$.

Der Stickstoff wird nach HAUTEFEUILLE und TROOST (87) auch von geschmolzenem Eisen, nach R. SMITH (88) von Kohle absorbirt. BERTHELOT (89) fand, dass unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladung viele organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff absorbiren, so z. B. Benzol, Terpentinöl, Acetylen, Cellulose, Dextrin etc. Auch Platinmohr verdichtet, wie LÖW (90) zeigte, in geringen Mengen Stickstoff.

Die specifische Wärme des Stickstoffs bestimmte REGNAULT (91) durch Berechnung aus jener von Luft und Sauerstoff zu 0·2368, wenn die specifische Wärme des gleichen Vol. Luft = 0·2377 war. O. E. MEYER (92) fand als Reibungscoëfficient 0·000194. Das specifische Brechungsvermögen des Stickstoffs ist nach J. H. GLADSTONE (93) = 0·293 oder 0·379, das Refractionsäquivalent = 4·1 oder 5·3. BRÜHL (94) fand die Atomrefraction für Stickstoff $r_A = 5{\cdot}35$, für mit einer Valenz an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff $r_\alpha = 3{\cdot}02$ (95), nach neuesten Untersuchungen (96) $r_\alpha = 2{\cdot}76$. Nach CROULLEBOIS (97) ist der mittlere Brechungsindex für weisses Licht = 1·0003019 und das Dispersionsvermögen = 0·2086. Die Atomdispersion $r_\gamma - r_\alpha$ bestimmte BRÜHL (98) zu 0·19.

PLÜCKER und HITTORF (99) fanden, dass der Stickstoff zweierlei verschiedene Spectren liefere, je nachdem man in ihm den elektrischen Funken überschlagen lasse oder den Inductionsstrom durch GEISSLER'sche Röhren, in welchen er sich in sehr verdünntem Zustande befindet, hindurchgehen lässt. Im ersteren Falle beobachteten sie ein Linienspectrum, im andern ein Bandenspectrum mit Canne-

Digitized by Google

lirungen. ANGSTRÖM (100), THALEN (101) und SCHUSTER (102) meinen, dass der angewandte Stickstoff nicht frei von Stickstoffoxyden gewesen sei, und das Bandenspectrum von ihnen herrühre. Diese Ansicht widerlegte G. SALET (103), der nachwies, dass das cannelirte Stickstoffspectrum auch beim Hindurchgehen des Inductionsstromes durch verdünntes Ammoniak entstehe. WÜLLNER (104) pflichtete im Allgemeinen PLÜCKER und HITTORF bei und fand, dass das Linienspectrum beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens, das Bandenspectrum bei funkenloser Entladung entstehe, welche Thatsachen er an der Hand des KIRCHHOFF'schen Gesetzes von der Abhängigkeit der Emission von der Absorption (105) durch die Unterschiede in der strahlenden Schicht zu erklären sucht. Auch STEARN und LEE (106) fanden, dass die Elektricität auf die Verschiedenheit der Spectra ihren Einfluss ausübe. — Das Atomgewicht des Stickstoffs fand STAS (107) zu 14·044 bezogen auf O = 16 und H = 1 resp. 14·01 wenn O = 15·96 ist. Es ergab sich diese Zahl als Mittelwerth aus dem Verhältniss von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium und Chlorsilber zu den entsprechenden Nitraten. BERZELIUS und REGNAULT berechneten aus dem specifischen Gewicht das Atomgewicht zu 14·16 resp. 14·056. PENNY (108) erhielt durch Umwandlung von salpetersaurem Natrium in Kochsalz 14·011, durch Umwandlung von Kochsalz in salpetersaures Natrium 14·025. DUMAS (109) bekam durch Verbrennung von Ammoniak und Cyan die Zahl 14. PELOUZE (110) fällte Silber mit Salmiak und gelangte so zu der Zahl 14·007, während MARIGNAC (111) nach derselben Methode 13·992 fand, nachdem er durch Fällen von Chlorkalium mit salpetersaurem Silber 14·034, durch Umwandlung von Silber in salpetersaures Silber 13·98 als Atomgewichtszahl erhalten hatte.

Ueber die Werthigkeit oder die Valenz des Stickstoffs sind die Ansichten der Forscher getheilt. Von den einen wird es als dreiwerthiges Element angesehen, während die andern meinen, dass er bald drei- und bald fünfwerthig in seinen Verbindungen aufzutreten vermöge, und auch im letzteren Falle alle seine Valenzen gleichwerthig seien. Ueber Stereochemie des Stickstoffs siehe den Artikel »Stereochemie« dieses Handwörterbuches.

Die Bildung einer allotropen Modification des Stickstoffs glauben J. J. THOMSON und R. THRELFALL (114) erkannt zu haben. Beim Hindurchleiten elektrischer Entladungen durch reinen Stickstoff, der unter einem Drucke von nicht mehr als 20 Millim. stand, beobachteten sie eine Volumverminderung, die bei 8 Millim. Druck 8—10% des ursprünglichen Volumens betrug und dann durch längeres Erwärmen auf 100° wieder völlig aufgehoben wurde. Auch JOHNSON glaubt aus Versuchen (114) folgern zu müssen, dass der Stickstoff in einer aktiven und inaktiven Modification existire.

Der Stickstoff ist kein brennbares Gas und unterhält weder Verbrennung noch Athmung. Obwohl man ihn seinem ganzen chemischen Verhalten nach als indifferent bezeichnen muss, so haben doch neuere Versuche gezeigt, dass sein Bestreben, sich mit andern Körpern und zwar vornehmlich mit O und H zu vereinigen, nicht so gering ist, als man bisher annahm. Zur Bildung derartiger Stickstoffverbindungen ist oft nicht einmal die Anwendung hoher Temperaturen nöthig. So fand BERTHELOT (115), dass beim Aufbewahren von Aethyläther sich unter dem Einfluss von Licht und Luft nicht blos Aethylperoxyd bilde, sondern auch als Folge des langsamen Oxydationsprocesses Salpetersäure auftrete. Die Behauptung SCHÖNBEIN's, dass beim Verdunsten von Wasser an der Luft sich salpetrigsaures Ammoniak bilde, haben zwar A. BAUMANN (116) und S. NEU-

Digitized by Google

MANN (117) widerlegt, jedoch hat O. Löw (118) nachgewiesen, dass getrockneter, chemisch reiner Platinmohr beim Behandeln mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur salpetrige Säure- und Ammoniak-Bildung veranlasst.

BERTHELOT (119) bestätigt SCHÖNBEIN's (120) Angabe, dass bei der langsamen Verbrennung von Phosphor in reiner, atmosphärischer Luft salpetrige Säure gebildet wird. Auch die Bildung von Salpetersäure und Ammoniumnitrit (120a) bei der Verbrennung von Wasserstoff in Luft constatirten KOLBE (121), PH. ZÖLLER und E. A. GRETE (122) übereinstimmend mit SCHÖNBEIN, wohingegen des letzteren Forschers Behauptung, dass sich Stickstoff mit Ozon zu vereinigen vermöge, von CARIUS (123) und BERTHELOT bestritten wird.

Bei Anwendung sehr hoher Temperaturen tritt die Affinität des N zu Wasserstoff und Sauerstoff in bemerkenswerther Weise auf. So fand BUNSEN (124), dass beim Verpuffen eines Gemisches von Luft und Wasserstoff unter Zusatz von Knallgas sich erhebliche Mengen Salpetersäure bilden, was auch A. VEITH (125) bestätigt. L. ILOSVAY DE N. ILOSVA (126) verbrannte Luft in einer Leuchtgasatmosphäre, wobei er die Bildung von Salpetersäure in der Natronlauge, in welche er die Verbrennungsgase leitete, nachzuweisen vermochte. Beim Ueberleiten von Luft über Platinmohr, Platinschwamm und Platinblech bei Temperaturen zwischen 180 und 300° findet Vereinigung von N und Sauerstoff statt. Dasselbe geschieht, wenn man Luft bei 190—250° über mittelst Wasserstoff reduzirten Eisens führt, wobei gleichzeitig eine langsame Oxydation des Metalls eintritt. HOPPE-SEYLER (127) fand, dass Stickstoff durch den mittelst nascirenden, von einem feuchten Palladiumblech sich entwickelnden, Wasserstoffs aktivirten Sauerstoff in geringen Mengen in salpetrigsaures Ammon übergeführt werden kann. Unter Anwendung der Elektricität oder starker Drucke bei hinreichend hoher Temperatur vermögen sich ganz erhebliche Quantitäten von Stickstoff direkt mit O zu verbinden (127a, 128, 129, 130). GEORGE STILLINGFLEET JOHNSON (131) beobachtete, dass unter dem Einfluss der geräuschlosen Entladung sich in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak bilde, wenn das Gasgemisch trocken ist und die Elektricität hohe Spannung besitzt. Desselben Forschers Behauptung (132), dass sich Wasserstoff und Stickstoff bei Gegenwart von Platinschwamm vereinigen, wurde von L. WRIGHT (133) zurückgewiesen.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Bor, Magnesium, Silicium, Chrom und anderen Metalloiden und Metallen, die sämmtlich erst bei sehr hohen Temperaturen zu Stande kommen, finden an geeigneter Stelle besondere Erwähnung. Hervorzuheben ist hier noch, dass ein Theil der Stickstoffverbindungen durch leichte, oft explosionsartig erfolgende Zersetzbarkeit sich auszeichnet.

Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung.

Nachdem die gebräuchlichsten Erkennungs- und Bestimmungsweisen des Stickstoffs bereits in dem Artikel »Analyse« (134) berücksichtigt worden sind, sollen hier nur noch einige Ergänzungen, sowie die seit Erscheinen jenes Artikels neu gefundenen Methoden besprochen werden.

Organische Körper, die Stickstoff in grösseren Mengen enthalten, verbreiten beim Verbrennen einen intensiven Geruch nach verbrannten Haaren. — Erhitzt man eine Mischung der Substanz mit gepulvertem Kalihydrat, so entweicht bei Anwesenheit von Stickstoff das leicht erkennbare Ammoniak. Um ganz sicher zu gehen, kann man auch eine etwas grössere Menge der Substanz mit überschüssigem Natronkalk in einem kurzen Rohre erhitzen, die Verbrennungs-

Digitized by Google

produkte in Salzsäure leiten, dieselbe im Wasserbade abdampfen und den Rückstand in bekannter Weise mit Platinchlorid auf Ammonium-Platinchlorid prüfen. Nach FRESENIUS (135) ist die bereits früher beschriebene LASSAIGNE-Reaction, die auf der Bildung von Cyanalkalimetall beruht, nicht scharf bei sauerstoffhaltigen Alkaloïden, nach C. GRÄBE (136) ist sie auf Diazoverbindungen nicht anwendbar, weil aller Stickstoff offenbar als Gas entweicht, ehe Cyanbildung eintritt. Hingegen ist die Behauptung von O. JACOBSEN (138), dass die Reaction bei schwefelhaltigen Stickstoffverbindungen versage, zurückzuweisen (137). SELMI (139) macht darauf aufmerksam, dass man bei der Prüfung überschüssiges Eisenoxydsalz vermeiden müsse, da beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von Blutlaugensalz mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat ein Theil des Ferrocyanürs in Ferrocyanid verwandelt werde. Einen andern qualitativen Nachweis von Stickstoff empfiehlt E. DONATH (140). Er erhitzt die Substanz mit $KMnO_4$ und bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Kalilauge zum Kochen, verdünnt nach dem Abkühlen mit etwas Wasser, entfärbt eventuell mit reinem Alkohol und filtrirt vom ausgeschiedenen Hyperoxyd ab. War Stickstoff in der Substanz, so lässt sich im Filtrate Salpetrigsäure stets nachweisen. Für diejenigen organischen Verbindungen, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, giebt FRESENIUS als sicheres Erkennungsmittel an, dass sie in einer Röhre erhitzt oft unter Verpuffen rothe, saure, Jodkalium-Stärkepapier bläuende Dämpfe ausstossen.

Die für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volumen in Vorschlag gekommenen Methoden lassen sich in zwei Hauptgruppen eintheilen. Die erste derselben will blos das relative Verhältniss zwischen dem entwickelten Kohlensäure- und Stickgas bestimmen und aus diesem die Stickstoffmenge berechnen; sie enthält die relativen Methoden. Die andere enthält die absoluten Methoden, nach denen die aus der Substanz entwickelten Stickstoffmengen direkt gemessen werden. Die relativen Methoden, welche von LIEBIG (142) und BUNSEN (143) herrühren und später durch MARCHAND (144), GOTTLIEB (145) und SIMPSON (146) Veränderungen und Neugestaltungen erfuhren, finden heute nur noch selten Anwendung. Von den absoluten Stickstoffbestimmungen aus dem Volumen ist die DUMAS'sche Methode, welche sich durch ihre allgemeine Anwendbarkeit für alle stickstoffhaltigen Körper auszeichnet, bereits früher besprochen worden. Sie hat eine grosse Anzahl von Verbesserungen erfahren, die sich sowohl auf ihre Ausführung selbst, wie auf die Apparate, in denen der Stickstoff aufgefangen wird, beziehen. Um die Verbrennung der stickstoffhaltigen Kohle zu erleichtern, räth STRECKER (147), dem mit der Substanz zu mischenden Kupferoxyd arsenige Säure zuzusetzen, während G. ST. JOHNSON (148) die Substanz im Schiffchen, dessen hinteren Theil er mit Kaliumchlorat anfüllt, verbrennt. Die zur Verdrängung der Luft nöthige Kohlensäure wird nach den Vorschlägen verschiedener Forscher statt aus Natriumbicarbonat besser aus einem Gemische von 5 Thln. wasserfreien kohlensauren Natrons mit 13 Thln. geschmolzenen sauren chromsauren Kalis oder aus Magnesit, ferner aus kohlensaurem Manganoxydul, aus Marmor und Salzsäure entwickelt und zwar geschieht diese Entwicklung bald im Verbrennungsrohre selbst, bald im besonderen Rohre oder Apparate. A. BERNTHSEN und F. HUFSCHMIDT (150) suchen auf verschiedene Weise den Analysenfehler zu beseitigen, welcher von der den Entwicklungssubstanzen der Kohlensäure stets anhaftenden Luft, die von der Kohlensäure mitgeführt wird, herrührt. Charakteristische Unterschiede von der DUMAS-schen Methode zeigen die Methoden von SIMPSON (151) und W. GIBBS (152), welch

letzterer die Verbrennung in einer mittelst der SPRENGEL'schen Luftpumpe evacuirten Röhre ausführt. Von den zahlreichen Apparaten (153), welche dem Auffangen des Stickstoffs dienen sollen und die Anwendung von Quecksilber, sowie die Berührung der Kalilauge durch die Hand zu vermeiden suchen, erfreut sich der H. SCHIFF'sche Apparat (157) der grössten Beliebtheit.

Aus der abgelesenen Anzahl von Cbcm. Stickstoff berechnet sich der Procentgehalt der analysirten Substanz an Stickstoff nach folgender Formel:

$$N \text{ in Proc.} = V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - w}{760} \cdot 0{\cdot}0012562 \cdot \frac{100}{g}.$$

In derselben bedeuten: g das Gewicht der analysirten Substanz, V das abgelesene Volumen Stickstoff, b den Barometerstand, w die Tension der absperrenden Flüssigkeit, t die Temperatur der letzteren. 0·0012562 Grm. ist das Gewicht von 1 Cbcm. Stickstoff bei 0° und 760 Millim. Druck. Es sind zum Auffangen des Stickstoffs auch Gasvolumeter construirt worden, welche die Reductionsrechnungen bei Ablesung des Volumens sehr vereinfachen oder gänzlich ersparen. Solche Apparate beschrieben u. a. J. BARNES (155), V. HARCOURT (156), U. KREUSLER (157), G. LUNGE (158).

Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff giebt W. HEMPEL (159) an, der die Substanz im mit TÖPLER's Quecksilberluftpumpe (160) evacuirten Rohre verbrennt. Dasselbe erreichen V. MEYER und P. JANNASCH (161), indem sie die Verbrennung in einem Strome verdünnten Sauerstoffs ausführen.

Noch zahlreichere Verbesserungen als die DUMAS'sche Methode hat die der Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak nach VARRENTRAPP und WILL und nach PELIGOT erfahren. Dieselben laufen fast alle darauf hinaus, dieser Methode eine allgemeine Anwendbarkeit zu verschaffen. NOWACK und SEEGEN (162) stellen die Verwendbarkeit des Verfahrens bei Eiweisskörpern und verwandten Substanzen im Gegensatz zu KREUSLER (163) in Abrede. Eine völlige Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak zu erzielen versuchte zuerst GRETE (164), indem er dem Natronkalk xanthogensaure Salze beimengte, später J. RUFFLE (165), der die Substanz, die er im eisernen Rohr verbrannte, mit Schwefelblumen und Holzkohlenpulver und den Natronkalk mit krystallisirtem Natriumhyposulfit mischte. A. GUYARD und H. TAMM (166) schlugen Zusatz von getrocknetem essigsaurem Natron vor, während A. GOLDBERG (167) durch Beimengung von Zinnsulfür und Schwefel in organischen Nitro- und Azoverbindungen befriedigende Resultate erzielte, aber bei Salpeter zu wenig Stickstoff fand. J. KÖNIG (168) fand, dass GRETE's wie RUFFLE's Methoden für die Analyse des gewöhnlichen Peruguanos ausreichten, aber bei höherem Salpetergehalt versagten. Bei Nitraten befriedigende Resultate erhielt C. ARNOLD (169) durch Combinirung der Methode RUFFLE's mit der von TAMM-GUYARD. E. BOYER (170) wandte ein Gemisch von Natronkalk, Calciumoxalat und Schwefel mit gutem Erfolge an. THIBAULT (171) und P. WAGNER (172) befürworten das Glühen mit Natronkalk im Wasserstoffstrome in einer an beiden Enden offenen schmiedeeisernen Röhre, während G. LOGES (173) statt des Wasserstoffs einen Leuchtgasstrom anwendet. Um ein Zurücksteigen der in der Vorlage befindlichen Säure zu verhindern, empfehlen MAKRIS (174) und andere der Substanz reinen Zucker beizumengen, dessen Verbrennungsgase das Ammoniak verdünnen. GASSEND und QUANTIN (175) machen darauf aufmerksam, dass bei zu langer Dauer der Analyse und zu starker Glühhitze eine Dissociation des Ammoniaks eintreten könne. Da bei diesem Ver-

Digitized by Google

fahren die Substanz stets in möglichst fein gepulvertem Zustande verwendet werden muss, sind auch Verfahren zur Zerkleinerung hierbei schwer zu behandelnder Körper, wie Eiweissstoffe, Horn, Wolle etc. von H. RITTHAUSEN (176), E. A. GRETE (177), GRANDEAU (178) und KRAUCH (179) angegeben worden.

Das modificirte WILL-VARRENTRAPP'sche Verfahren hat früher in der Technik besonders bei Düngeranalysen eine grosse Rolle gespielt, ist aber neuerdings durch die KJELDAHL'sche Methode (180) und deren Modificationen fast vollständig verdrängt worden.

Das KJELDAHL'sche Verfahren beruht auf der Ueberführung des in organischen Substanzen enthaltenen Stickstoffs in Ammoniak, welche dadurch erzielt wird, dass man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure bis in die Nähe des Siedepunktes der Säure erhitzt und die Lösung mit gepulvertem Kaliumpermanganat oxydirt. Das gebundene Ammoniak wird durch Zusatz von Kalilauge frei gemacht und kann nach bekannter Art und Weise bestimmt werden. Die Substanz braucht zur Ausführung der Analyse nur so weit zerkleinert werden, als es zur Erzielung richtiger Durchschnittsproben erforderlich ist. Der Schwefelsäure setzt man zweckmässig etwas Phosphorsäureanhydrid zu. Bei einer grossen Zahl von Stoffen wird schon die ganze Stickstoffmenge durch Behandlung mit der Säure in Ammoniak übergeführt, so dass sich der Zusatz von Kaliumpermanganat erübrigt. Diese Methode ist von einer grossen Anzahl von Chemikern geprüft und, um ihr eine allgemeine Anwendbarkeit zu sichern, vielfach modificirt worden (181). Von hervorragend principieller Bedeutung ist die WILFARTH'sche Modification und in Bezug auf die Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten auch die von v. ASBOTH und von JODLBAUER. WILFARTH (182) beschleunigt die Einwirkung des Säuregemisches auf die organische Substanz durch Zusatz von Metalloxyden, unter denen sich Kupferoxyd und besonders Quecksilberoxyd am geeignetsten erwiesen. KULISCH und ARNOLD (183) modificirten bereits wieder das WILFARTH'sche Verfahren. Bei Bestimmung des in Form von Salpetersäure vorhandenen Stickstoffs erzielte A. v. ASBOTH (184) durch Zusatz von Benzoësäure und in gewissen Fällen auch von Zucker gute Resultate, während M. JODLBAUR (185) zur Erreichung des gleichen Zwecks es für zuverlässiger erachtet, auf 20 Cbcm. concentrirte H_2SO_4 noch 2·5 Cbcm. Phenolschwefelsäure, 2—3 Grm. Zinkstaub und 5 Tropfen einer Platinchloridlösung, die 0·04 Grm. Pt in 1 Cbcm. enthält, zuzusetzen und bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid 2 Stunden zu erhitzen. Diese Methode ist von O. FÖRSTER (186) modificirt worden. Eine andere Abänderung des KJELDAHL-WILFARTH'schen Verfahrens, wobei sehr gute Resultate erzielt werden, hat P. ARGUTINSKY (186a) angegeben. Derselbe verwendet zur Oxydation reine englische Schwefelsäure oder besonders für schwer zersetzliche Substanzen ein Gemisch der Säure mit Phosphorsäureanhydrid (auf 1 Liter Schwefelsäure 200 Grm. Phosphorsäure) und immer metallisches Quecksilber (ca. 1·3 Grm.). Nach eintretender Entfärbung ist es nur noch nöthig, ¼ Stunde etwa zu kochen. Beim Ueberdestilliren des Ammoniaks ist ein zu grosser Ueberschuss an Alkali zu vermeiden, und um ein ruhiges Kochen der concentrirten alkalischen Flüssigkeit zu veranlassen, Zusatz von etwas Talk empfehlenswerth. Um das Ammoniak aus den Mercuramidoverbindungen leichter auszutreiben, setzt man vor der Destillation 12 Cbcm. einer concentrirten Schwefelkaliumlösung (1 Thl. in 2½ Thl. Wasser) hinzu.

Noch andere Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs sind von R. L. WAGNER (187), J. H. SMITH (188) und H. GROUVEN (189) angegeben worden.

Digitized by Google

Ausserdem existirt noch eine grosse Anzahl Methoden, die einerseits in ganz bestimmten Substanzen die Feststellung des Stickstoffgehaltes erleichtern, andererseits aber auch nur in Rücksicht auf die Verbindungsformen, in welchen der Stickstoff in den Substanzen enthalten ist, angewandt werden dürfen. So sind in der Technik zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der im Wasser enthaltenen organischen Materie Verfahren von SCHULZE-TROMMSDORF (190), FLECK (191), WANKLYN, CHAPMANN und SMITH (192) in Gebrauch, zur Feststellung der Stickgasmengen im Roheisen hat ULLGREN (193) Methoden empfohlen. Auf die zur Bestimmung der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, des Ammoniaks und anderer anorganischer Stickstoffverbindungen üblichen Verfahren soll bei den betreffenden Körpern selbst erst näher eingegangen werden.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff.*)

Ammoniak oder Stickstofftrihydrür.

Geschichtliches. Ein Atom Stickstoff vermag sich mit 3 Atomen Wasserstoff zu vereinigen und die so entstandene Verbindung $N{<}^{H}_{H}{-}H = NH_3$ heisst »Ammoniak«. Dieser Name wurde erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts von französischen Chemikern für den Körper in Anwendung gebracht, obwohl die Verbindung selbst schon seit den ältesten Zeiten bekannt und auch lange vorher bereits charakterisirt worden war. Seit den Zeiten der Egypter bis zum vorigen Jahrhundert gewann man die Hauptmenge des technisch wichtigsten Ammonsalzes, des Salmiaks, durch trockne Destillation von Kameelmist, der in Egypten bei der Oase des Jupiter Ammon besonders reichlich gefunden wurde, woher der Name Sal Ammoniacum, unter welchem die Alten übrigens das Steinsalz verstanden, und auch die Bezeichnung Ammoniak sich vielleicht herleiten mag. BASILIUS VALENTINUS, KUNKEL und andere hatten den Körper jedenfalls schon beobachtet, identificirten ihn aber mit kohlensaurem Ammon und gaben ihm die verschiedensten Namen, wie flüchtiges Laugensalz, flüchtiges

*) 1) Journ. Pharm. 20, pag. 655; SCHEELE, Opusc. 2, pag. 373; Arch. Pharm (2) 44, pag. 35; Ann. Pharm. 56, pag. 208. 1a) KOPP, Gesch. der Chem. 3, pag. 244. 2) LIEBIG, organ. Chem. 1840, pag. 70 und 836; KASTNER, Arch. 1, pag. 257; MARCANO u. MUNTZ, Compt. rend. 113, pag. 779; A. LEVY, Compt. rend. 113, pag. 804. 3) Compt. rend. 95, pag. 1121. 4) Phil. Mag. Ann. 6, pag. 284; Journ. Chim. méd. 10, pag. 33. 5) Jahresb. 1850, pag. 621; Wien. Acad. Ber. 56 (2), pag. 479; Ann. Pharm. 158, pag. 122; W. KNOP, Kreislauf des Stoffes 1868, 2, pag. 76. 6) Ann. Pharm. 62, pag. 8, 65 und pag. 70; Ann. min. (4) 17, pag. 323; Jahresber. 1847; 1848, pag. 1253; 1850, pag. 770; 1857, pag. 717; Compt rend. 64, pag. 668. 7) KASTNER, Arch. 14, pag. 69. 8) Compt. rend. 29, pag. 405; Ann Pharm. 98, pag. 273; Ann. Pharm. 105, pag. 71. 9) Journ. f. pr. Chem. 2, pag. 290. 10) LIEBIG's Chem. in Anwendung auf Agricultur, 7. Aufl. 1, pag. 309; Ann. Chem. Phys. 35, pag. 333; 24, pag. 99; 34, pag. 109; 43, pag. 334; KNOP, Kreislauf des Stoffes 1868 1, pag. 115; 2, pag. 82; A. MEYER, Agriculturchemie 1871 2, pag. 77; Chem. Centralbl. 1860, pag. 257. 11) LIEBIG's Chem. in Anwendung auf Agricultur 7. Aufl. 1, pag. 66; Arch. Pharm. (2) 122, pag. 198; 127, pag. 237. 12) KÜHNE, Physiolog. Chemie 1868, § 447. 13) Ann. Pharm. 55, pag. 45; Journ. f. pr. Chem. 64, pag. 177. 14) Compt. rend. 48, pag. 342. 15) Compt rend. 49, pag. 204. 16) Lond. Roy. Soc. Proc. 81, pag. 281. 17) Chem. News 48, pag. 253. 18) LIEBIG Chem. in Anwendung auf Agricultur, 7. Aufl., 1, pag. 309. 19) Ann. Chim. 2, pag. 260. 20) Ann. Chim. Phys. 34, pag. 109. 21) BERZELIUS, Jahresb. 8, pag. 115. 22) Chem. Soc. Journ. 1881, 1, pag. 128. 23) ebenda pag. 357; vergl. auch unter Stickstoff Literaturangabe 132 und 133.

Digitized by Google

Alkali, Ammonium, bis BLACK im Jahre 1756 die beiden Körper von einander scharf unterschied und so der eigentliche Entdecker des Ammoniaks wurde. PRISTLEY stellte das Gas zuerst rein dar, indem er es über Quecksilber auffing, und benannte es alkalische Luft, SCHEELE betrachtete es als aus Stickstoff und Phlogiston bestehend, während BERTHOLLET im Jahre 1785 seine Zusammensetzung aus Stickstoff und Wasserstoff erkannte (1a).

Vorkommen. In freiem Zustande kommt das Ammoniak in der Natur nicht vor, nur seine Verbindungen mit Säuren findet man in verhältnissmässig geringer Menge in der Luft (1), den atmosphärischen Niederschlägen (2), den Gletscherwässern (3), den natürlichen Mineralwässern (4), im Fluss- und Seewasser (5), in der Nähe von Vulcanen (6), von Steinkohlenlagern (7), die sich entzündet haben, in Dämpfen der Toscanischen Borsäurefumarolen (8) und in einigen Steinsalzlagern (9). — In Eisenerzen, Thonen, Ackererden und andern porösen Körpern treten nur dann Ammoniakverbindungen auf, wenn sie aus der Luft oder dem Wasser vorher aufgenommen wurden (10). Fast alle Pflanzen enthalten Ammoniaksalze (11). Letztere finden sich auch in der vom Menschen ausgeathmeten Luft in geringen Spuren (12). In thierischen Secreten sind sie oft in bedeutender Menge vorhanden. So besteht der Harn der Vögel und Reptilien hauptsächlich aus saurem harnsaurem Ammoniak, während derjenige anderer Thiere nur einen geringen Gehalt an diesem Salze aufweist (13). Eingehender wird das Vorkommen der wichtigeren Ammonsalze erst bei den einzelnen Salzen selbst besprochen werden.

Bildungsweisen und Darstellung. Ammoniak kann aus den es zusammensetzenden Elementen direkt synthetisch gewonnen werden, wenn man durch ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff den Inductionsfunken schlagen lässt, wie dies MORREN (14) und PERROT (15) gezeigt haben. Unter dem Einfluss der dunkeln Entladung bildet es sich nach DONKIN (16). G. H. JOHNSON (17) erhielt es auch, wenn er das möglichst trockne Gasgemisch der Einwirkung geräuschloser Entladung bei hoher elektrischer Spannung aussetzte. H. DAVY beobachtete seine Bildung bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negativen

---

24) Compt. rend. 70, pag. 455. 25) Compt. rend. 15, pag. 134, 162. 26) Quart. Journ. of Scienc. 19, pag. 16. 27) SCHWEIG. Journ. f. Chem. u. Phys. 1, pag. 123, 172. 28) Jahresb. 1850, pag. 290. 29) Ann. Pharm. 76, pag. 127. 30) Chem. Centralbl. 1865, pag. 782. 31) BOLLEYS Technol. 1862, Abthlg. 2, pag. 48. 32) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 976. 33) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 675; vergl. auch unter Stickstoff Litteraturangabe 118. 34) Ann. Pharm. 29, pag. 284. 35) Comdt. rend. 15, pag. 162. 36) CRELL, Ann. 1795, 1, pag. 554. 37) Ann. Chim. Phys. (3) 46, pag. 320; Jahresber. 1855, pag. 795. 38) Philos. Magaz. (4) 23, pag. 248; Jahresb. 1862, pag. 114. 39) Chem. Soc. Journ. (2) 5, pag. 166; Jahresb. 1867, pag. 177. 40) KEMPER, Ann. Pharm. 102, pag. 342; Jahresb. 1857, pag. 130. 41) Compt. rend. 110, pag. 954. 42) Chem. Centralbl. 1861, pag. 657, 833; Jahresb. 1861, pag. 835. 43) Chem. Centralbl. 1862, pag. 379. 44) Chem. Soc. Journ. 15, pag. 381; Jahresb. 1862, pag. 581. 45) Chem. News 62, pag. 99. 46) vergl. LUNGE, Industrie d. Steinkohlentheers und Ammoniaks 1888, Braunschweig. 47) MUSPRATT-STOHMANN, 4. Aufl., 1, pag. 880. 48) O. WITT, Ber. d. D. chem. Ges. 19, pag. 224. 49) Compt. rend. 1877, 21. Mai und 8. Octbr. 50) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 438; 1884, pag. 12. 51) Journ. f. Gasbel. 30, pag. 55, 96. 52) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 445. 53) ebenda 1884, pag. 216; 1885, pag. 220, 472. 54) Proc Inst. Civil. Engineers 1883/84, pag. 77, T. 3. 55) Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenw. 1888, pag. 530 ff. 56) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, pag. 458. 57) Unters. über d. Ges. der chem. Proport. übers. von ARONSTEIN, pag. 49. 58) A. W. HOFMANN, Einleitung in die moderne Chemie, 5. Aufl., pag. 69. 59) Compt. rend. 89, pag. 877. 60) Ber. d. D. chem. Ges. 13, pag. 498.

Digitized by Google

Pole. Ohne Mitwirkung der Elektricität jedoch, etwa durch Druck, Wärme oder mit Hilfe chemischer Körper ist eine Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen bisher nicht gelungen. Alle gegentheiligen Angaben sind stets als auf einem Irrthum beruhend widerlegt worden. So wiesen z. B. LIEBIG und WILL (18) nach, dass die Ansicht von AUSTEN (19), CHEVALLIER (20), BERZELIUS (21) u. a., beim Rosten des Eisens finde Ammoniakbildung statt, irrig sei. G. ST. JOHNSON's (21) Behauptung, beim Ueberleiten von Stickstoff und Wasserstoff über glühenden Platinschwamm oder bei andauernder Berührung des Stickstoffs mit mit Wasserstoff beladenem Platinschwamm in der Kälte entstehe Ammoniak, wurde von L. WRIGHT (23) u. a. widerlegt, der zeigte, dass der zu den Versuchen verwendete Stickstoff nicht frei von Oxyden war. — Aus der umfangreichen Literatur, die über diesen Gegenstand handelt, ist noch besonders zu verweisen auf die Arbeiten von CHEVREUIL (24), REISET (25), FARADAY (26), LAROCHE (27), WILL, MULDER (28), FLEITMANN (29), DECHARME (30), FLECK (31), WEINMANN (32), O. LÖW (33), sowie auf zahlreiche Patentschriften. Aus den Verbindungen des Stickstoffs kann durch geeignete Behandlung das Ammoniakgas gewonnen werden. So sind sämmtliche Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs befähigt, beim Zusammentreffen mit Wasserstoff *in statu nascendi* oder mit reducirenden Körpern überhaupt theilweise oder ganz in Ammoniak überzugehen. Die Ammoniakbildung erfolgt je nach der Art des Stickstoffoxyds und der reducirenden Körper bereits bei gewöhnlicher Temperatur, in der Wärme, bei Glühhitze oder auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit und in wässriger Lösung. Leitet man ein Gemenge von Stickoxyd mit überschüssigem Wasserstoff über kalten Platinschwamm, so erhitzt sich letzterer zum Glühen und veranlasst unter Explosionserscheinung eine völlige Umwandlung des Oxyds in Ammoniak. Ebenso verhält sich Untersalpetersäuredampf. Bei mit Wasserstoff beladenem Stickoxydul und Salpetersäuredampf findet erst durch Einwirkung von erhitztem Platinschwamm Ammoniakbildung statt. Platinschwarz wirkt nach KUHLMANN (34) auf Gemenge von Wasserstoff mit Stickoxyd, Untersalpetersäure oder Salpetersäure erst in der Hitze, mit Stickoxydul überhaupt nicht ein. Streicht ein Gemisch von Stickoxyd und Wasserstoff durch eine

---

61) Sitzgsber. d. k. bayr. Akad. d. W. math. phys. Kl. 1887, pag. 179. 62) Journ. der russ. phys. chem. Ges. 1881 (1) pag. 185. 63) Ann. Chem. Pharm. 115, pag. 285. 64) Ann. Chem. Pharm. 130, pag. 102. 65) Ber. d. D. chem. Ges. 14, pag. 2103. 66) POGGEND. Ann. 122, pag. 521. 67) Compt. rend. 101, pag. 42. 68) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, pag. 435; Atti d. R. Acc. d. Lincei Rudit 1889, I. Sem., pag. 900; Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 171 Refer. 69) Wien. Monatshefte 12, pag. 86. 70) POGG. Ann. 46, pag. 102. 71) Bull. soc. chim. 1860, pag. 184. 72) Compt. rend. 77, pag. 781. 73) Compt. rend. 76, pag. 1261. 74) Ber. d. d. chem. Ges. 15, pag. 2667. 75) Chem. Soc. Journ. 1882, pag. 259. 76) Ann. Chem. Pharm. 106, pag. 158; Ann. Chim. Phys. (3) 15, pag. 279. 77) POGG. Ann. 46, pag. 95. 78) Jahresb. 1863, pag. 66. 79) Ann. Chem. Pharm. 117, pag. 181. 80) Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 1. 81) Jahresb. 1863, pag. 70. 82) Ann. Chim. Phys. (3) 15, pag. 278; BERZELIUS, Jahresb. 26, pag. 36. 83) Compt. rend. 51, pag. 1023; DINGL. polyt. Journ. 160, pag. 23; Techn. Jahresb. von WAGNER 1861, pag. 501. 84) Ann. Chem. Pharm. 157, pag. 348. 85) Chem. News 23, pag. 169. 86) Chem. News 25, pag. 251. 87) Compt. rend. 109, pag. 900, 965. 88) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 3318. 89) Ann. chem. Pharm. 63, pag. 1. 90) Ann. chem. Pharm. 131, pag. 129. 91) Chem. Soc. 1884, pag. 88. 92) Compt. rend. 90, pag. 309. 93) Ann. Chim. Phys. (3) 1, pag. 111; Journ. f. pr. Chem. 23, pag. 232. 94) Ber. d. D. chem. Ges. 16, pag. 1921. 95) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 1553. 96) Compt. rend. 109, pag. 646. 97) Chem. News 61, pag. 135. 98) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 1213. 99) Arch. f. Pharm. (2) 58, pag. 129; Jahresb. 1849, pag. 258. 100) Chem. Centralbl. 1859, pag. 602. 101) Anal. Zeitschr. 1

Digitized by Google

glühende Röhre, die mit porösen Bimsteinstückchen gefüllt ist, so bildet sich Ammoniak, wenn auch nur in geringer Menge, weil bei Glühhitze bereits eine Dissociation des Gases stattfindet. Jedenfalls durch abwechselnde Oxydations- und Reductionswirkung wird nach REISET die Bildung grösserer Mengen Ammoniakgases erzielt, wenn man sich statt des Bimssteines gefällten und stark getrockneten Eisenoxyds bedient (35). In ähnlicher Weise, aber schwächer wirken Zinkoxyd, Zinnoxyd und Kupferoxyd. Wird feuchtes Stickoxyd für sich über glühende Eisenfeile oder zusammen mit Schwefelwasserstoff über glühenden Natronkalk geleitet, so entsteht nach MILNER (36) und G. VILLE (37) Ammoniak. Dasselbe bildet sich auch, wie PH. PAULI (38) nachwies, beim Erhitzen von salpetersaurem Natron mit Schwefelnatrium auf 154°. E. TH. CHAPMANN (39) beobachtete, dass auch concentrirte Jodwasserstoffsäure unter Jodabscheidung das von ihr absorbirte Stickoxyd zu Ammoniak reducire. Salpetersäure, die nur geringe Mengen Untersalpetersäure enthält, wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefel, Schwefelsäure, Stickoxyd, Ammoniak und Stickstoff rasch zersetzt (40). Löst man ein nicht oxydirtes Metall in Salpetersäure auf, so entwickelt sich kein Wasserstoffgas, weil dasselbe im Entstehungszustande die Säure zu niederen Oxyden des Stickstoffs, selbst zu Ammoniak reducirt. Das letztere tritt ein, wenn die Säure ein nicht 1·1 übersteigendes specifisches Gewicht hat, also so verdünnt ist, dass nur wenige Säuremoleküle wegen der zwischen ihnen liegenden Wassermoleküle mit dem Metall und dem an seiner Oberfläche nascirenden Wasserstoff jedesmal in Berührung kommen können, wodurch eine sehr kräftige Reduction stattfinden kann. In einer so schwachen Salpetersäure lösen sich nur noch die stärker positiven Metalle, wie Zink und Eisen. Bringt man eine Lösung von salpetersaurem Natron in ein Reagenzglas, in dem sich gekörntes Zink befindet und lässt verdünnte Salzsäure zufliessen, so findet unter Einhaltung gewisser Vorschriften nach E. BOYER (41) quantitativ Ueberführung allen Stickstoffs in Ammoniak statt. Salpetrige Säure entwickelt mit Eisenvitriol, salpetersaures Salz auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure mit Eisenoxydulhydrat, Zinnoxydulhydrat, Schwefelkalium, Schwefeleisen, Schwefelantimon reichlich Am-

---

pag. 186; Jahresb. 1862, pag. 108. 102) H. FLECK, Die Fabric. chem. Prod. aus thierischen Abfällen, 2. Aufl., Braunschweig 1878, pag. 159. 103) Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 140. 104) Compt. rend. 76, pag. 1041. 105) Ann. Chem. Pharm. 118, pag. 348. 106) Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 164. 107) Zeitschr. f. analyt. Chem. 27. 108) GRAHAM-OTTO 1, 2, pag. 94, 5. Aufl. 109) Chem. Ind. 1883, pag. 2. 110) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 7, pag. 181. 111) Arch. f. Pharm. (3) 8, pag. 510. 112) Ann. Chem. Pharm. 112, pag. 349. 113) Ann. Chem. Pharm. 118, pag. 345. 114) Compt. rend. 103, pag. 153. 115) Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 1533. 116) Compt. rend. 76, pag. 1106. 116a) Journ. Pharm. Chim. 1892 (5) 25, pag. 496. 117) Ann. chim. phys. (5) 1, pag. 262 ff. 118) Chem. Soc. Journ. (2) 9, pag. 76; 10, pag. 649. 119) POGG. Ann. 121, pag. 601; 123, pag. 350; Chem. Centralbl. 1864, pag. 600; 1865, pag. 55. 120) Chem. Centralbl. 1862, pag. 78. 121) LANDOLT, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, pag. 346. 122) Compt. rend. 95, pag. 287, 453. 123) Compt. rend. 98, pag. 812. 124) Ber. d. D. chem. Ges. 14, pag. 353. 125) Ann. Phys. Chem. N. F. 43, pag. 554. 126) Gaz. chem. 1854, pag. 417. 126a) Dieses Handwörterb. Bd. 10, pag. 94. 127) Chemistry as applied to the Arts and Manufactures MAKENZIE, London 1, pag. 188. 128) Ann. Chem. Pharm. 108, pag. 23. 129) Jahresb. 1861, pag. 15. 130) Jahresb. 1847 u. 48, pag. 58. 131) Ann. Chem. Pharm. 133, pag. 292. 132) Jahresb. 1859, pag. 42. 133) Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 74. 134) Ann. chim. phys. (3) 41, pag. 471. 135) Ann. chim. phys. (4) 5, pag. 129. 136) Pharm. Centralh. 1881, No. 30. 137) Ann. Chim. Phys. 68, pag. 416. 138) Compt. rend. 49, pag. 239; Ann. Chem. Pharm. 113, pag. 42; Compt. rend. 56, pag. 891; Ann. Chem. Pharm. 127,

Digitized by Google

moniak, das nach KUHLMANN auch beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch salpeterhaltiges Antimonchlorür entsteht. Nach FR. SCHULZE (42), W. WOLF (43) und HARCOURT (44) werden auch bei der Einwirkung von Zink, Zinkplatin, Aluminium- oder Natriumamalgam, von Zinkeisenfeilen auf alkalische Lösungen salpetersaurer oder salpetrigsaurer Salze die Stickstoffoxyde völlig in Ammoniak übergeführt.

Ebenso wie die Stickstoffoxyde liefern die Halogen-Phosphor-Schwefelverbindungen des Stickstoffs sowie die Stickstoffmetalle bei ihren meist sehr leicht stattfindenden Zersetzungen durch Säuren, Aetzalkalien und Wasser Ammoniak. Nach J. L. ASLONOGLON tritt beim Verbrennen von Magnesium an der Luft stets Ammoniak auf, indem sich zunächst Magnesiumstickstoff bildet, der durch die atmosphärische Feuchtigkeit unter Ammoniakbildung zerlegt wird. Fernerhin kann Ammoniak aus allen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen gewonnen werden, wenn man dieselben der trocknen Destillation unterwirft, oder mit Kali, Natronhydrat oder Natronkalk erhitzt oder mit reichlichen Mengen von Schwefelsäurehydrat erwärmt und die Lösung mit trocknem Kaliumpermanganat oxydirt.

In früheren Zeiten, und noch bis in die Mitte unseres Jahrhunderts wurde die weitaus bedeutendste Menge an Ammoniak aus dessen am leichtesten zugänglichem Salze, dem Salmiak, gewonnen. Erst in neuester Zeit ist es gelungen, wohlfeilere Quellen für die Gewinnung des Ammoniaks zu verwerthen und so die für die Industrie und Landwirthschaft wichtigen Ammonsalze im grossen lohnend darzustellen (46), wie z. B. das Ammoniumsulfat, welches den Chilisalpeter als Dungmittel zum Theil schon verdrängt. Direkte Gelegenheit zur Ammoniakgewinnung bieten häufig grössere Ansammlungen von Ammoniaksalzen in gewissen Gegenden, wie die von Ammoniumcarbonat in den Guanolagern Südamerikas, von schwefelsaurem Ammonium und Salmiak in der Nähe von Vulkanen, von Ammoniumsulfat in den Suffionen Toscanas. Als mehr oder minder lohnendes Nebenprodukt gewinnt man Ammoniak bei der Fabrikation von Soda (47, 48), Rübenzucker, Knochenmehl. Auch aus Urin und Excrementen, sowie anderen thierischen Absonderungsprodukten wird es noch vielfach vortheilhaft

---

pag. 274. 139) Compt. rend. 56, pag. 729; Compt. rend. 59, pag. 1157; Ann. Chem. Pharm. 127, pag. 108. 140) Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 129. 141) Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 2543. 142) RÜDORFF, POGG. Ann. 122, pag. 337. 143) Ann. Chem. Pharm. 123, pag. 199. 144) Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 131. 145) Ber. d. D. chem. Ges. 11, pag. 1546, 2004. 146) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 560; Chem. News 61, pag. 153. 147) Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 2765. 148) Ann. Chem. Pharm. 128, pag. 189. 149) Ber. d. D. chem. Ges. 5, pag. 820 150) Sill. Am. Journ. 1874 (3) 7, pag. 197. 151) Compt. rend. 88, No. 18. 152) Chem. News 43, pag. 241. 153) L'OROSI 1881, pag. 73, 109, 145; Ber. d. D. chem. Ges. 14, pag. 1562. 154) Compt. rend. 88, No. 11. 155) Compt. rend. 110, pag. 576. 156) Compt. rend. 110, pag. 144. 157) Compt. rend. 92, pag. 465. 158) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 2, pag. 386. 159) Zeitschr. f. Biolog. Bd. 13, pag. 256; Bd. 14, pag. 161. 159a) THÜMMEL, Arch. Pharm. (3) 26 pag. 1124. 160) Compt. rend. 56, pag. 891. 161) Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 948, Wien. Acad. Ber., 2. Abthl., pag. 82. 162) BIEDERMANN's Chem. Kal. 1892, Beilage, pag. 64. 163) Compt. rend. 92, pag. 715. 163a) BAKHUIS-ROOZEBOOM, Rec. trav. chim. des pays-bas 4, pag. 353. 164) Ber. d. D. chem. Ges. 14, pag. 2398. 164a) Chem. Centralbl. 1864, pag. 192; Jahresb. 1863, pag. 173. 165) DINGL. polyt. Journ. 171, pag. 467. 166) Ber. d. D. chem. Ges. 11, pag. 1268. 167) Journ. Pharm. 25, pag. 441. 168) POGG. Ann. 108, pag. 19. 169) Ann. Chim. Phys. 48, pag. 141. 170) Journ. f. pract. Chem. 84, pag. 385. 171) Proc. Chem. Soc. 1890, pag 22; Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 689c. 172) FRESENIUS, analyt. Zeitschr. 2, pag. 59. 173) Jahresb. 24, pag. 199. 174) Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 321.

Digitized by Google

dargestellt. Die Verarbeitung des Torfs auf Ammoniak, die besonders von H. GROUVEN studirt worden ist, ist vorläufig trotz des hohen Stickstoffgehaltes des Torfs noch unlohnend. Hingegen hat die Gewinnung aus bituminösen Schiefern, die für Darstellung von Oelen und Paraffinen destillirt werden, besonders in Schottland durch die Verfahren von PLAYFAIR, A. NELSON und J. SNODGRASS bedeutende Ausdehnung erlangt. Mit Ausnahme vielleicht der letzt erwähnten Ammoniakquelle sind alle übrigen Darstellungsmethoden gegenüber der massenhaften Produktion aus den Steinkohlen von nur geringer Bedeutung, trotzdem von den 1—2 Proc. Stickstoff, welche die Kohle enthält, nur ein geringer Theil als Ammoniak verwerthet werden kann. Die Hauptmenge des Ammoniaks wird als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation dargestellt. Bei der trocknen Destillation der Kohle, wie sie zum Zweck der Leuchtgaserzeugung ausgeführt wird, schlägt sich in der Hydraulik, in den Condensatoren und Waschern (Scrubbers), welche zur Reinigung des Leuchtgases dienen, das ammoniakalische Gaswasser nieder, zusammen mit den in Dampfform aus den Gasretorten entwichenen Bestandtheilen des Theers, welche beiden Produkte durch ihr verschiedenes specifisches Gewicht zunächst leicht oberflächlich von einander getrennt werden, während eine völlige Säuberung des Gaswassers von allen theerigen Bestandtheilen später durch besondere Klärvorrichtungen bewirkt wird. Das Gaswasser wird nun entweder direkt durch Digestion mit schwefelsaurem Kalk oder Sättigung mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Ammoniumsulfat resp. -chlorid verwandelt, oder vortheilhafter erst der Destillation unterworfen. Bei letzterer entweicht schon beim Kochen das »flüchtige Ammoniak«, d. h. dasjenige, welches in Form leicht dissociirbarer Salze, wie kohlensaures Ammon und Schwefelammonium, in dem Gaswasser enthalten war, während das »fixe« Ammoniak, das als Sulfat, Chlorid, Rhodansalz etc. vorhandene, erst durch Zersetzung dieser Salze mit Kalk ausgetrieben werden kann. Die entweichenden Dämpfe werden, da sie zumeist auf Sulfat verarbeitet werden, in Schwefelsäure geleitet, welche sich in Apparaten befindet, die einmal eine völlige Absorption bewirken und zweitens ein Entweichen gesundheitsschädlicher Gase wie Kohlen-

175) Compt. rend. 73, pag. 1269. 176) Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 346. 177) POGG. Ann. 25, pag. 300. 178) Ber. d. D. chem. Ges. 11, pag. 1507. 179) Compt. rend. 70, pag. 147. 180) GMELIN-KRAUT 1, 2, pag. 560 (1872). 181) POGG. Ann. 52, pag. 85. 182) Journ. f. pr. Chem. 84, pag. 385. 183) Ann. min. (5) 9, pag. 1. 184) Jahresb. 1855, pag. 145. 184a) POGG. Ann. 44, pag. 555. 185) Ebenda 134, pag. 379, 382. 186) K. IHRE, Ber. d. D. chem. Ges. 3, pag. 316. 187) LANGLOIS, Ann. Chim. Phys. (3) 34, pag. 257; Ann. Chem. Pharm. 83, pag. 153. 188) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 18, pag. 168. 189) Ber. d. D. chem. Ges. 11, pag. 1507. 190) MARCHAND, POGG. Ann. 42, pag. 556. 191) THOMSEN, Journ. f. pr. Chem. 21, pag. 477. 192) ALLUARD, Compt. rend. 59, pag. 500. 193) H. SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 108, pag. 338; 110, pag. 74. 194) RÜDORFF, Ber. d. D. chem. Ges. 2, pag. 68. 195) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 39, pag. 198. 196) MARIGNAC, Ann. Min. (5) 12, pag. 38; Jahresb. 1857, pag. 134. 197) SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 107, pag. 83. 198) Ann. Chem. 7, pag. 42. 199) RUD. WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 17, pag. 2501. 200) H. SCHULZE, Ber. d. D. chem. Ges. 17, pag. 2707. 201) HEEREN, POGG. Ann. 7, pag. 172. 202) FOCK und KLÜSS, Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 3017. 203) MUSPRATT, Ann. Chem. Pharm. 50, pag. 268. 204) MARIGNAC, Ann. Min. (5) 12, pag. 25. 205) G. A. BARBAGLIA und P. GUCCI, Ber. d. D. chem. Ges. 13, pag. 2325. 206) Jahresb. 1847/48, pag. 369. 207) FOCK und KLÜSS, Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 3149. 208) Zeitschr. f. Krystallographie 14, pag. 340; RAMMELSBERG, Handbuch d. kryst. Chemie I. 209) ARPPE, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 113. 210) POGG. Ann. 56, pag. 298. 211) Ber. d. D. chem. Ges. 22, pag. 3099. 211a) KLÜSS, Ann. 246, pag. 179, 284.

Digitized by Google

säure und Schwefelwasserstoff in die Luft möglichst verhindern. Manche Fabriken wenden als Absorptionsmittel verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·4 bis 1·5, andere concentrirte etwa von 1·7 spec. Gew. an, wonach sich auch die Form der Saturationsgefässe richtet. Das ausgeschiedene Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei für möglichste Ausnützung der Mutterlaugen gesorgt wird. Zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak und concentrirtem Gaswasser sind eine grosse Anzahl specieller Apparate angegeben worden, unter denen die von GRÜNEBERG und FELDMANN u. a. vervollkommneten ein rein weisses Salz für den Handel liefern. — Die Ausbeute an Ammoniak aus den verschiedenen Steinkohlensorten ist eine sehr abweichende. Nach MUSPRATT-STOHMANN beträgt die Menge des Ammoniakwassers von 1 bis 8° Bé. aus englischen Kohlen 6 Proc., aus schlesischen 9 Proc. Man hat auch auf verschiedene Weise versucht, die im Verhältniss zum Stickstoffgehalt der Steinkohlen, stets sehr geringe Ausbeute an Ammoniak zu steigern. Zu diesem Zwecke schlug W. J. COOPER vor, die Kohle vor der Destillation mit Kalkhydrat, Aetzkalk, kohlensaurem Kalk oder gebrauchtem Gaskalk zu mischen. Dieses von J. A. WANKLYN (50) besprochene Verfahren hat jedoch keine sonderlichen Erfolge erzielt, weil der grösseren Ausbeute an Ammoniak verschiedene bedeutende Nachtheile, z. B. nach KNUBLAUCH (51) die Verminderung der Leuchtkraft des Gases gegenüberstehen. R. TERVET (52) bediente sich zur Erreichung oben erwähnten Zieles des Wasserstoffs, den er während der Destillation über die Kohlen streichen liess, andere, wie KENYON, wandten auf verschiedene Arten Wasserdampf an. Mehrere Fabriken führten complicirtere Apparate zur unmittelbaren Gewinnung des Ammoniaks aus Leuchtgas ohne Scrubber mit Erfolg ein. — Zur Darstellung von Aetzammoniak wird entweder das reine Ammoniumsulfat durch Destillation mit gelöschtem Kalk zerlegt oder, wie es heutzutage meistens geschieht, das Gaswasser bereits mit einer hinreichenden Menge Kalk versetzt, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten und dann erhitzt. Das entweichende Gas wird zur Gewinnung des Salmiakgeistes in Wasser aufgefangen und die Flüssigkeit zur Befreiung von empyreumatischen Substanzen durch frisch geglühte Holzkohle filtrirt. Doch

---

212) W. SPRING, Ber. d. D. chem. Ges. 7, pag. 1159; MUCK, Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 77. 212a) A. MICHAELIS, Zeitschr. f. Chem. (2) 6, pag. 460. 213) Chem. Soc. Journ. 39, pag. 68. 213a) Ann. Chem. 213, pag. 361. 213b) Journ. f. pr. Chem. (2) 24, pag. 225. 214) N. Arch. ph. nat. 45, pag. 76; Wien. Acad. Ber. 2. Abthlg. 66, pag. 5. 214a) Wien. Acad. Ber. 2, Abthlg. 45, pag. 109. 215) Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 253. 216) H. TOPSOË, Selens. Salte, Kopenhagen 1870, pag. 14. 217) DAVY und CAMERON, Ber. d. D. chem. Ges. 11, pag. 1834. 218) MUSPRATT, Ann. Chem. Pharm. 70, pag 275. 219) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 174, pag. 31; WEITH und WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 7, pag. 1745; SCHÖNBEIN, Journ. f. pr. Chem. 75, pag. 99; WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 256; GOEPPELSWEDER, Journ. f. pr. Chem. (2) 4, pag. 139. 220) A. R. LEEDS, Chem. News 43, pag. 97 221) Compt. rend. 24, pag. 816. 222) POHL, Wien. Acad. Ber. 6, pag. 599; Jahresb. 1851, pag. 331. 223) RÜDORFF, Ber. d. D. chem. Ges. 2, pag. 68. 224) A. DITTE, Compt. rend. 90, pag. 1282. 225) Compt. rend. 82, pag. 932. 226) Chem. soc. 1883, pag. 370. 227) DILTE, Compt. rend. 1879, No. 13. 228) Chem. News 27, pag. 37; Lond. R. Soc. Proc. 21, pag. 109. 229) Compt. rend. 76, pag. 1261. 230) Ann. Chem. Pharm. 124, pag. 1. 231) Arch. d. Pharm. 1879, Heft 1. 232) Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 21. 233) Ann. Chem. Pharm. 174, pag. 31. 234) BENCE-JONES, Phil. Trans. 1851, 2, pag. 399; BOETTGER, Journ. f. pr. Chem. 85, pag. 396; O. LOEW. Zeitschr. f. Chem. (2) 6, pag. 65; Chem. Centralbl. 1870, pag. 113, 386; C. THAU, Journ. f. pr. Chem. (2) 1, pag. 145; BOETTGER, Chem. Centralbl. 1870, pag. 101; J. D. BOEKE, Chem. News 22, pag. 57; H. STRUVE, Petersb. Acad. Bull. 15, pag. 325; L. T. WRIGHT, Ber. d. D.

Digitized by Google

kann auch so chemisch reiner, bei längerem Aufbewahren und bei Zusatz von Salpetersäure farblos bleibender Salmiakgeist nicht erhalten werden. Solcher muss aus Urin oder ähnlichen Stoffen bereitet sein. Will man wasserfreies, verflüssigtes Ammoniak darstellen, so kühlt man das entweichende Gas im Vacuum und verdichtet es dann mittelst Compressionspumpen.

Bei dem grossen Verbrauch an Ammonsalzen und vornehmlich an Ammoniaksulfat hat man es auch lohnend gefunden, durch besondere Behandlung Ammoniak als Hauptprodukt bei der Destillation von Steinkohlen zu gewinnen. Das als Nebenprodukt der hierbei bedeutend reichlicheren Ammoniakausbeute entstehende Gas kann, da alle diese Verfahren mittelst Wasserdampf arbeiten, nicht mehr zur Beleuchtung, sondern nur zur Heizung verwandt werden. Schon GROUVEN erkannte, dass die Einführung von überhitztem Wasserdampf bei der Verkohlung organischer Substanz die aus ihnen gewinnbare Menge Ammoniak vermehrt. Auf diesem Gedanken beruhen die Verfahren von YOUNG und BEILBY (53) von W. FOSTER (54) u. a. Eine grössere Zukunft als diese Art der Ammoniakgewinnung, welche bei den niederen Preisen des Produktes keine grosse Verbreitung wird finden können, hat die erst in jüngster Zeit in Aufschwung gekommene Darstellung des Ammoniaks bei der Coaksfabrikation. Durch geeignete, freilich auch kostspielige Vorrichtungen ist es gelungen, den reichen Stickstoffgehalt des Coaks in der Form von Ammoniak zu verwerthen, ohne hierdurch die Qualität des für hüttenmännische Zwecke bestimmten Coaks zu verringern. Die ersten derartigen Coaksöfen wurden in Frankreich construirt, später erst wurden in Deutschland die HÜSSNER-CARVÈS'schen und die von HOFFMANN verbesserten Coppéeöfen eingeführt. Eine Beschreibung einer trefflichen Einrichtung von Coaksöfen, die gleichzeitig Ammoniak und Theergewinnung bezwecken, giebt W. JICINSKY (55). Auf 100 Kgrm. trockner Coakskohle werden 0·2487 Proc. Ammoniak ausgebracht; eine Menge, die etwa 0·94 Proc. Ammoniumsulfat entspricht. Seit dem Jahre 1881, in welchem diese Art der Coaksfabrikation besonders in Deutschland rasche Aufnahme fand, sind zahlreiche Patente für Oefen ertheilt worden. Auch England, das lange diesem Verfahren skeptisch gegenüberstand,

chem. Ges. 11, pag. 2146. 235) BERTHELOT, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 55. 236) MILLON, Ann. Chim. Phys. (3) 19, pag. 255. 237) BERZELIUS, GILB. Ann. 40, pag. 206. 238) BOHLIG, Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 25. 239) MITSCHERLICH, Ann. Chem. Phys. 19, pag. 385. BROOKE, Ann. of Philos. 22, pag. 285. 239a) K. DANSKE, Vidensk. Selskab. Skr. 5 Rackke 9, Ann. Chim. Phys. (4) 31, pag. 1. 240) Ann. Chem. Pharm. 112, pag. 88. 240a) SCHRÖDER, »Dichtigkeitsmessungen«, Heidelberg 1873, pag. 13. 241) Jahresber. 1861, pag. 15. 242) TH. J. HERAPATH, Chem. Soc. Qu. Journ. 2, pag. 70; Jahresb. 1849, pag. 775. 243) KRAUT, Chem. Centralbl. 1855, pag. 894. 244) Gazz. chim. ital. 9, pag. 298. 245) Ann. Chem. Pharm. 65, pag. 141. 246) FLEITMANN, POGG. Ann. 78, pag. 233, 338; Ann. Chem. Pharm. 72 pag. 236. 247) ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 28. 248) WURTZ, Ann. Chem. Pharm. 58, pag. 66. 249) Compt. rend. 105, pag. 809. 250) Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 193; Ann. Chem. Pharm. 58, pag. 52. 251) H. ROSE, POGG. Ann. 12, pag. 85. 252) TH. SALZER, Ann. Chem. 194, pag. 32. 252a) TH. SALZER, Ann. Chem. 211, pag. 361. 253) LUYNES, Journ. f. pr. Chem. 72, pag. 180. 254) J. STEIN, Ann. Chem. Pharm. 74, pag. 218. 255) Ann. Chem. Pharm. 68, pag. 308. 255a) HAGER, Pharm. Centralhalle 1883, pag. 300. 256) Oefvers ofs Vet. Aks Föhhandl. No. 6; Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 128. 257) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 90, pag. 21; MILLER, POGG. Ann. 23, pag. 558, Transact. of the Cambridge Soc. 3, pag. 365. 258) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 95, pag. 199. 259) GMELIN, SCHWEIGGER's Journ. 15, pag. 258. 260) LAURENT, Ann. chim. pharm. 76, pag. 257. 261) Sill. Am. Journ. (2) 17, pag. 129; 19, pag. 120; Journ. f. pr. Chem. 61, pag. 438; 64, pag. 433. 262) BERZELIUS, POGG. Ann. 2,

Digitized by Google

verarbeitet jetzt viel Coaks auf diese Weise, während Frankreich, das Mutterland dieser Fabrikation, fast ganz zurückbleibt. Seit 1882 wird besonders in Schottland Ammoniak auch aus Hochöfen, welche mit Kohlen betrieben werden, gewonnen. Ein derartiges Verfahren, das JOHN und JAMES ADDIE angegeben haben, ist von A. WILSON (56) besprochen worden. Auch aus Rauchgasen und Generatorgasen ist Ammoniak dargestellt worden, obwohl diese Gewinnungsart vorläufig keine Vortheile zu bringen scheint. —

Für Laboratoriumversuche stellt man das Gas am besten durch Erhitzen von 2 Thln. gepulvertem Chlorammonium mit 1 Thl. Aetzkalk dar. Will man es trocknen, so leitet man es über Stücke von gebranntem Kalk oder Kalihydrat, da es mit Chlorcalcium eine Verbindung giebt, durch Schwefelsäure aber absorbirt werden würde. Man fängt es, da es in Wasser sehr leicht löslich ist, entweder über Quecksilber auf, oder leitet es durch eine senkrecht in die Höhe gerichtete Röhre in den oberen Theil eines mit der Oeffnung nach unten gekehrten, mit Luft erfüllten Cylinders, den es, weil es specifisch leichter als Luft ist, rasch erfüllt. Sehr bequem kann es auch durch Erwärmen von concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit erhalten werden. Das bei Bestimmung von Atomgewichten benutzte Ammoniak gewann STAS entweder aus gereinigtem Salmiak (57) oder auch nach folgendem Verfahren.

Er vermischte concentrirtes wässriges salpetrigsaures Kali mit 15 Liter Kalilauge vom spec. Gew. 1·25, goss die Lösung auf ein Gemenge von $\frac{1}{2}$ Kgrm. Eisendraht und $3\frac{1}{2}$ Kgrm. gekörnten, durch Schmelzen mit 5 § Bleiglätte kohlefrei gemachten Zinks, liess 72 Stunden stehen, goss vom Zinkeisen ab und erhitzte, so lange noch Ammoniak entwich. Das salpetrigsaure Kali für diese Darstellung bereitete er aus 1 Kgrm. Salpeter, 4 Kgrm. Blei und befreite es mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von einem eigenthümlichen, stechenden Geruch, welcher die Augen zu Thränen reizt, und von äusserst brennendem Geschmack. Auf die Schleimhaut übt es keine ätzende Wirkung aus. Es zeigt stark alkalische Reaction, indem es Lackmusfarbstoff röthet und Curcumapapier bräunt, welche Färbungen an der Luft in Folge Verdampfens des Ammoniaks allmählich wieder verschwinden.

---

pag. 126; 90, pag. 20. 263) ARFVEDSON, POGG. Ann. 2, pag. 130. 264) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 90, pag. 20. 265) SOUBEIRAN, Journ. Pharm. 11, pag. 34. 266) Journ. Chem. Soc. 1870, 8, pag. 171, 359, 364. 267) TOPF, Zeitschr. f. anal. Chem. 26, pag. 158. 268) H. VOGLER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, pag. 451. 269) Chem. Ind. 1883, pag. 2. 270) KOLBE, Handwörterb. der Chemie, Suppl. 157. 271) BERTHELOT, Compt. rend. 73, pag. 951. 272) A. MOITESSIER, Compt. rend. 93, pag. 595; ISAMBERT, ebenda, pag. 731; A. MOITTESSIER und ENGEL, ebenda, pag. 899. 273) Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 22. 274) TESCHEMACHER, Philos. Mag. and Journ. (3) 28, pag. 548; ULEX, Ann. Chem. Pharm. 61, pag. 44; PHIPSON, Chem. Soc. Journ. (2) 1, pag. 74; W. WICKE, Landw. Versuchst. 8, pag. 306. 275) SCHRÖTTER, Wien. Acad. Ber. 44, pag. 33; Journ. f. pr. Chem. 85, pag. 161; RÜDORFF, Ber. d. D. chem. Ges. 3, pag. 228; A. VOGEL, ebenda, pag. 307. 276) A. BAUER, Ber. d. D. chem. Ges. 7, pag. 273. 277) Ann Chem. Pharm. 107, pag. 64. 278) G. ROSE, POGG. Ann. 46, pag. 400; MILLERS, POGG. Ann. 23, pag. 558; DEVILLE (Ann. Chim. Phys. (3) 40, pag. 87. 279) DINGL. polyt. Journ. 216, pag. 164. 280) BERTHELOT und ANDRÉ, Bull. soc. chim. 47, pag. 848; Compt. rend. 103, pag. 665, 716. 281) HANEKOP und KRAUT, Arch. Pharm. 1886, 24, pag. 21; REISSMANN, Pharm. Centralh. 1886, pag. 105. 282) LUNGE, Steinkohlentheer, Braunschweig 1888. 283) A. SOUCHAY, Zeitschr. f. anal. Chem. 11, pag. 182; PRIBRAM, Pharm. Viertelj. 16, pag. 30. 284) CH. TRUCHOT, Compt. rend. 100, pag. 794. 285) Chem. Centr. 1875, pag. 370. 286) STOLBA, Chem. Centr. 1877, pag. 418. 287) MARIGNAC, Ann. min. (5) 15, pag. 229; BAKER, Chem. Soc. Journ. 35, pag. 760 288) H. HAGER, Pharm. Centrh. 1883, pag. 299. 289) TH. SALZER, Zeitschr. f. anal. Chem. 20,

Digitized by Google

Aus der Molekularformel und dem Molekulargewicht des Stickstoffs N_2 = 28·02 folgt, dass 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Ammoniakgas geben, was durch die Zersetzung des Gases im Eudiometer mittelst des elektrischen Funkens sichtbar gemacht werden kann.

Hierzu füllt man den geschlossenen Schenkel eines HOFMANN'schen Eudiometers (58) etwa zu einem Drittel mit Ammoniakgas und lässt, nachdem man das Quecksilber in beiden Röhren auf das gleiche Niveau gebracht und sich das Gasvolumen angemerkt hat, den Inductionsfunken 5—10 Minuten hindurchschlagen. Bemerkt man keine Volumveränderung mehr, so bringt man das Niveau des Quecksilbers in beiden Schenkeln in die gleiche Höhe. Liest man dann ab, so erkennt man, dass sich das Gasvolumen gerade verdoppelt hat, dass aus 2 Vol. NH_3 4 Vol. ($N_2 + 3H_2$) geworden sind. Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht des Ammoniaks zu 0·58954.

H. DAVY fand das spec. Gew. zu 0·5901, THOMSON zu 0·5931, BIOT und ARAGO zu 0·5967. 1 Liter des Gases wiegt nach der Berechnung 0·7635 Grm. bei 0° und 760 Millim. Druck, nach BIOT und ARAGO 0·7752 Grm. Die Bildungswärme des Ammoniaks bestimmten zuerst THOMSEN, dann FAVRE und SILBERMANN, indem sie hierfür die Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor oder unterbromigsaure Salze benutzten. Erst BERTHELOT (59) zeigte, dass die von den genannten Forschern unter einander stark abweichenden Zahlen falsch seien, weil bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak das entwickelte Volumen Stickstoff nicht, wie man bisher angenommen, dem Gewichte des absorbirten Chlors entspreche. Er hält die Verbrennung von NH_3 im Sauerstoffstrom, die nach der Gleichung $2NH_3 + O_3 = 2N + 3H_2O$ vor sich geht, zur calorimetrischen Bestimmung geeignet und fand die Verbrennungswärme für 1 Mol. NH_3 zu 91300 Cal, die Bildungswärme für N, H_3 = + 12·2 Cal., für N, H_3Aqu = + 21 Cal., THOMSEN (60) erkannte BERTHELOT's Einwand an und bestimmte die Verbrennungswärme für NH_3 zu 90650 Cal. Da nach ihm die Bildungswärme des Wassers 68360 Cal. beträgt, so berechnete er hieraus folgende Bildungswärme (NH_3) = $\frac{3}{2}$·68360 Cal. — 90650 Cal. = 11890 Cal. (NH_3)Aq = 8440 Cal. und N, H_3, Aq = 20330 Cal.

Das Ammoniakgas ist sowohl zur Unterhaltung der Verbrennung wie zur Einathmung untauglich. Nach B. LEHMANN's (61), durch PETTENKOFER mitgetheilten Untersuchungen ist 0·3 pro Mille die Grenze für die Gesundheitsschäd-

---

pag. 225. 290) HAGER, Ber. d. D. chem. Ges. 17, pag. 386c. 291) Ber. d. D. chem. Ges. 16, pag. 321. 292) THOMSON, Zeitschr. f. anal. Chem. 24, pag. 225; KNUBLAUCH, ebenda 21, pag. 161. 293) M. STEIN und P. SCHWARZER, Ber. d. D. chem. Ges. 22, pag. 604c; FRESENIUS, Quant. Anal. 1875, Bd. I, pag. 224. 294) MOHR, Titrirmeth., 3. Aufl., pag. 94. 295) Chem. News 50, pag. 192. 296) FRESENIUS, Quantit. Analyse 1875, 1, pag. 225. 297) J. A. WANKLYN und ERN. TH. CHAPMANN, Water-Analysis, London 1874; Journ. of the Chem. Soc. N. S. V. 591; W. A. MILLER, Zeitschr. f. anal. Chem. 4, pag. 459. 298) Ebendas. 7, pag. 415. 299) FRANKLAND und ARMSTRONG, ebendas. 7, pag. 479; H. TROMMSDORF, ebendas. 8, pag. 356. 300) Journ. f. pr. Chem. N. F. 5, pag. 263. 301) Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 1264. 302) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 8, pag. 245. 303) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, pag. 301; FRESENIUS, quantitative Anal. 1877—87, Bd. 2, pag. 716. 304) Zeitschr. f. anal. Chem. 5, pag. 38—40. 305) HÜFNER, Journ. f. pr. Chem. N. F. 3, pag. 1; DIETRICH, Zeitschr. f. anal. Chem. 5, pag. 36; KNOP, ebendas. 9, pag. 226; Chem. Centralbl. 1860, pag. 244; WAGNER, Zeitschr. f. anal. Chem. 13, pag. 383; 15, pag. 250; SOXHLET, das. 16, pag. 81; GAWALOVSKI, das. 18, pag. 244; 24, pag. 61; C. MOHR, das. 23, pag. 26 und Titrirmethod., 5. Aufl., pag. 708; MOSSALKI, Bull. de la soc. chim. de Paris 40, pag. 18; W. HENTSCHEL, Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 2402. 306) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, pag. 304; Chem. Centrabll. 1860, pag. 251;

Digitized by Google

lichkeit und 0·5 pro Mille die höchste bei Gewöhnung zu ertragende Menge an Ammoniakgas, welche Menschen und Thiere mit der Luft einzuathmen vermögen. Das Gas ist brennbar, vermag in der Luft aber nicht ohne weiteres zu brennen, weil seine Verbrennungstemperatur niedriger als seine Entzündungstemperatur liegt. Führt man ihm jedoch durch eine Leuchtgasflamme die hinreichende Wärme zu, so brennt es mit einer fahlen, gelblichen Flamme, die sofort erlischt, wenn die Wärmezufuhr aufhört. Leitet man nach HOFMANN durch die untere, zum Luftzutritt bestimmte Oeffnung eines Iserlohner Brenners Ammoniakgas, zündet das Leuchtgas an und schraubt die Flamme möglichst niedrig, so erhält man eine continuirliche Ammoniakgasflamme. Im Sauerstoff brennt das Ammoniakgas ohne dauernde Wärmezufuhr. Zur Demonstrirung der Brennbarkeit des Ammoniaks sind zahlreiche Apparate construirt worden (63). Ein Gemisch von Sauerstoff und Ammoniakgas verbrennt an der Luft unter Bildung geringer Mengen von Ammoniumnitrit und Stickstoffdioxyd. Die fahle Flamme ist ausserordentlich heiss, so dass Kalk in ihr zum heftigen Glühen kommt und dicke Platindrähte schmelzen. Sie besteht aus einem fast farblosen Mantel und einem hellen Lichtkegel, der sich bei stärkerer Ammoniakzufuhr vergrössert und tönt, wenn man eine weite Glasröhre über sie hält. Mischt man Sauerstoff und Ammoniak mittelst des DANIELL'schen Hahnes und zündet das Gemisch an, so zeigt die Flamme ein aus zahlreichen hellen Bändern bestehendes Spectrum. Löst man nach DIBBITS (66) diese Bänder durch einen sehr feinen Spalt in Linien auf, so liegt die hellste der Linien bei der Natriumlinie. Ein ganz ähnliches Spectrum erhielt LECOQ DE BOISBAUDRAN (67) von dem Strahlenbüschel, das entstand, wenn der Inductionsfunken durch eine als positiver Pol dienende Ammoniaklösung schlug. G. MAGNANINI (68) hingegen fand, dass das Spectrum einer im Sauerstoffgas brennenden Ammoniakflamme viel umfangreicher und mannigfaltiger sei, als das mittelst des elektrischen Stromes erhaltene. Ueber das Emissionsspectrum der Ammoniak-Oxygenflamme berichtet noch J. M. EDER (69).

Das Ammoniakgas lässt sich durch Druck und durch Temperaturerniedrigung zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten. BUNSEN (70) stellte flüssiges Ammoniak dar, indem er trockenes Ammoniakgas in eine Röhre, die durch ein Gemisch von krystallisirtem Chlorcalcium und Eis auf —40° abgekühlt war, leitete und die Röhre noch in der Kälte zuschmolz. BUSSY, LOIR

M. WOLFF, ebenda pag. 257; KNOP, Zeitschr. f. anal. Chem. 26, Heft 1; Landw. Versuchsst. 33, pag. 435. 307) Landw. Versuchsst. 1886, pag. 247; ebenda No. 34, pag. 259. 308) Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 1. 309) Ber. d. D. chem. Ges. 14, pag. 276. 310) BERGLUND, Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 422. 311) ROSE, POGG. Ann. 47, pag. 476. 312) RASCHIG u. MÜNZING, Ann. 241, pag. 175. 313) DAVY, Chem. ord. philos. researches chiefly concerning nitrous oxyde, London 1800. 314) PELOUZE, Ann. Chim. Phys. 60, pag. 151. 315) DIVERS u. HAGA, Journ. Chem. Soc. 1885, pag. 303. 316) RASCHIG, Ann. 241, pag. 222. 317) CAMERON und MACALLAN, Lond. R. Soc Proc. 44, pag. 112; Chem. News 57, pag. 163; Monit. scientif. (4) 2, pag. 1007. 318) MENTE, Ann. Chem. 248, pag. 232 ff. 319) SCHIFF, Ann. 101, pag. 299; 103, pag. 168. 320) GLADSTONE u. HOLMES, Chem. Soc. Journ. (2) 2, pag. 225; 4, pag. 1 u. 290. 321) GLADSTONE, Chem. Soc. Journ. 2, pag. 121; 3, pag. 135 u. 353. 322) Derselbe, ebendas. (2) 6, pag. 261; Chem. Centrbl. 1868, pag. 849. 323) CHEVRIER, Compt. rend. 66, pag. 748. 324) KUBIERSCHKY, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 93. 325) GMELIN-KRAUT 1872, 1, 2, pag. 576. 326) Ebendas., pag. 575. 327) A. GÉLIS, Journ. Pharm. (3) 39, pag. 95. 328) ZEISE, SCHWEIGG. Journ. 41, pag. 105; BERZELIUS, Jahresb. 4, pag. 96; DEBUS, Ann. Chem. Pharm 73, pag. 26.

Digitized by Google

und DRION (71) erreichen die nöthige Temperaturerniedrigung, indem sie das Gefäss, in welchem die Verdichtung stattfinden soll, mit flüssiger schwefliger Säure umgeben, deren Verdampfung sie durch die Luftpumpe befördern. In sehr einfacher und bequemer Weise führte FARADAY die Verflüssigung aus.

In den geschlossenen Schenkel eines knieförmig gebogenen Rohres brachte er Chlorsilber-Ammoniak und schmolz dann den offenen Schenkel zu. Das Chlorsilber-Ammoniak wurde alsdann allmählich erwärmt, während der leere Schenkel in Eis oder Kältemischung gekühlt wurde. Das aus dem Chlorsilber-Ammoniak entwickelte Gas wird in dem Rohre zusammengepresst und in dem kalten Schenkel zur Flüssigkeit verdichtet. Lässt man den das flüssige Ammoniak haltenden Schenkel sich wieder erwärmen, so verdampft die Flüssigkeit allmählich und das Gas wird von dem Chlorsilber wieder absorbirt, so dass die Röhre sofort wieder zu einem neuen Versuche fertig ist.

Anstatt Chlorsilber-Ammoniak kann man bei diesem Versuche auch Chlorcalcium-Ammoniak anwenden, welches durch Sättigen von trockenem Chlorcalcium mit Ammoniakgas bei 0° erhalten wurde. MELSENS (72) bediente sich hierzu mit Ammoniak gesättigter Holzkohle, während DIVERS und RAOULT (73) die Flüssigkeit vorschlagen, welche bei der Absorption von Ammoniakgas durch trockenes salpetersaures Ammoniak sich bildet. A. W. HOFMANN empfiehlt für die Aufbewahrung grösserer Mengen verflüssigten Ammoniaks die schmiedeeiserne Flasche des NATTERER'schen Apparates, die für gewöhnlich zur Verdichtung von Kohlensäure dient. Ferner giebt er auch einen besonderen Apparat an, der ihm in Vorlesungen bei Demonstrationen gute Dienste leistet (74), weil er es ermöglicht, stets hinreichende Mengen Ammoniakgas zur Verfügung zu haben.

J. EMERSON REYNOLDS (75) beschreibt auch einen Verflüssigungsapparat für Ammoniak. Das flüssige Ammoniak siedet nach REGNAULT (81) unter 760 Millim. Druck bei —38·5°, nach BUNSEN unter 749·3 Millim. Druck bei —33·7°, nach LOIR und DRION unter Atmosphärendruck bei —35·7°. Seine Dampfspannung beträgt nach FARADAY (76) bei 0° 4·5 Atm., bei —40° 1 Atm., nach BUNSEN (77) bei 0° 4·8 Atm., bei —33·7° 1 Atm. REGNAULT (78) fand die Tension des flüssigen Ammoniaks in Millimetern Quecksilber

bei — 30° zu 866·09	bei — 10° zu 4575·03	bei + 60° zu 19482·1
„ — 20° zu 1392·13	„ + 20° zu 6387·78	„ + 70° zu 24675·55
„ — 10° zu 2144·62	„ + 30° zu 8700·97	„ + 80° zu 30843·09
„ 0° zu 3183·34	„ + 40° zu 11595·30	„ + 90° zu 39109·22
	+ 50° zu 15158·33	„ + 100° zu 46608·24

Das specifische Gewicht berechnete FARADAY für eine Temperatur von + 10° zu 0·76, später für + 15·5° zu 0·731, für 0° gegen Wasser von 0° fand es JOLLY (79) zu 0·6234. ANDRÉEFF (80) fand bei seinen Untersuchungen folgende, von denen FARADAY's sehr abweichende Zahlen:

bei — 10·7° . . . 0·6502	bei + 10·4 . . . 0·6228
bei + 1·1° . . . 0·6347	bei + 16·5 . . . 0·6134
bei + 5·4° . . . 0·6288	

Derselbe berechnete auch die Volumenveränderung für verschiedene Temperaturen. Setzte er das Volumen bei 0° = 1, so ergab sich das Volumen

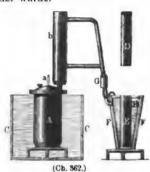
bei	— 10°	— 5°	+ 5°	+ 10°	+ 15°	+ 20°
zu	0·9805	0·9900	1·0105	1·0215	1·0330	1·0450

In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether im Vacuum erstarrt das flüssige Ammoniak zu weissen, durchscheinenden Krystallen, die bei —75° schmelzen und, wie FARADAY (82) zeigte, bei dieser Temperatur specifisch

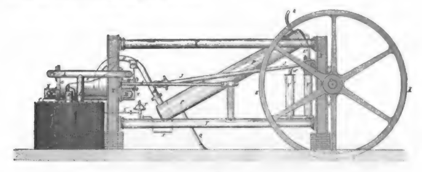
Digitized by Google

schwerer sind als das flüssige Ammoniak. Bei raschem Verdunsten des letzteren neben concentrirter Schwefelsäure im Vacuum erniedrigt sich die Temperatur auf — 85° und es tritt auch nach Angaben von LOIR und DRION theilweise Krystallbildung ein. Das verflüssigte Ammoniak bewirkt bei der Verdunstung in Folge grosser Wärmeabsorption eine beträchtliche Temperaturerniedrigung und dient daher zur Erzeugung von Kälte und künstlichem Eise in geeigneten Apparaten, von welchen der CARRÉ'sche (83) der verbreitetste ist und früher auch in der Technik vielfach angewendet wurde.

Der eiserne Cylinder *A*, wie ihn Fig. 362 zeigt, steht mittelst der Röhren *b* und *G* mit dem conischen Gefässe *B*, in dessen Mitte sich der cylindrische Hohlraum *E* befindet, in Verbindung, während sein ganzer innerer Raum, sowie der von *A* hermetisch abgesperrt ist. *A*, welches bis zur Hälfte mit bei 0° gesättigter, wässriger Ammoniaklösung gefüllt ist, wird auf einem Kohlenfeuer allmählich erwärmt, bis das in ihm befindliche Thermometer *a* eine Temperatur von 130° angiebt, während zugleich *B* durch kaltes Wasser gekühlt wird. Das aus der wässrigen Lösung in *A* ausgetriebene Ammoniakgas verdichtet sich dann, während das meiste Wasser durch *b* zurückfliesst, durch eigenen Druck in *B*. Kühlt man dann *A* durch Hineinbringen in kaltes Wasser ab und umgiebt die Vorlage *B* mit einem schlechten Wärmeleiter wie z. B. Filz, so verdampft in *B* das condensirte Ammoniak und wird vom Wasser in *A* wieder absorbirt. Bei dieser Verdunstung wird die Temperatur in *B* und seiner Umgebung so weit erniedrigt, dass eine in dem dünnen Blechcylinder *D* in den Hohlraum *E* hineingebrachte Wassermenge zu Eis erstarrt. Um diesen ganzen Vorgang deutlich sichtbar zu machen, hat F. C. G. MÜLLER (84) für Vorlesungen einen Apparat vollständig aus Glas construirt.



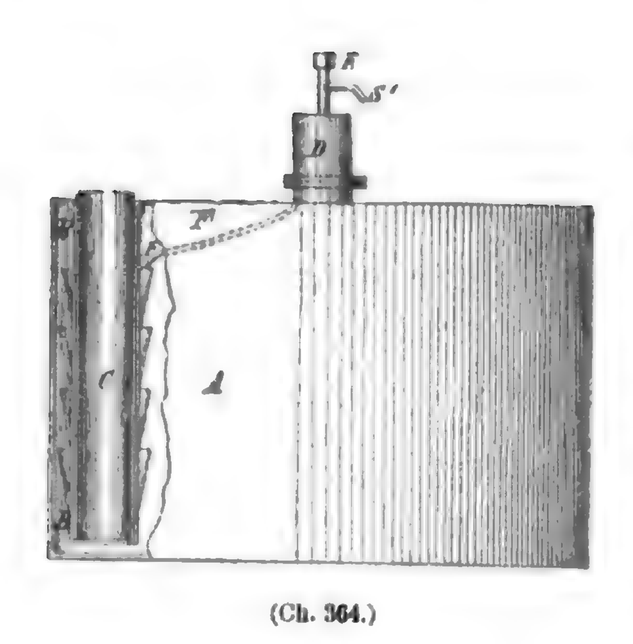
(Ch. 362.)


(Ch. 363.)

Ein vollständiger Längenaufriss des CARRÉ'schen Apparates ist in Fig. 363 dargestellt, während in Fig. 364 der Congelator ohne die äussere Wergbekleidung im speciellen gezeichnet ist (84a).

Die Maschine besteht in ihren Haupttheilen aus dem cylindrischen Calorimeter oder Congelator *A*, welcher ringsum geschlossen und mit einer Hülle von Filz oder Werg umgeben ist; derselbe enthält eine gewisse Anzahl cylindrischer Zellen *B*, die fast bis zum Boden hinabreichen und sich an der oberen Fläche öffnen, an welcher sie mittelst Löthungen luftdicht verbunden sind. Die Zellen *B* nehmen die Cylinder *C* auf, worin das Gefrieren des Wassers vor sich geht; ihre Zahl wechselt je nach der Grösse des Apparates.

Digitized by Google


(Ch. 364.)

Wie aus Fig. 364 erhellt, sind eine Anzahl kleiner, umgekehrter, abgestutzter Kegel über einander so an der äusseren Wand der Zellen, befestigt, dass sie mit ihrer kleinen Basis dieselben umfassen; sie sind dazu bestimmt, den Aether aufzunehmen, welcher von einem dieser Gefässe in das andre überfliesst, wenn sie sich allmählich füllen. *C* sind oben offene Cylinder zur Aufnahme des Wassers; sie werden in die Zellen *B* gesteckt, nachdem vorher etwas Weingeist in dieselben gegossen worden, der flüssig bleibt und die Adhärenz der Cylinder an die Zellenwand verhindert. *D* ist eine cylindrische Büchse in der Mitte des Congelators zum Eingiessen von Aether.

E Schraubenknopf zum Verschliessen von *D*

F Röhren zur Verbindung von *D* mit den conischen Gefässen an den Zellen. Zu jeder Zelle führt eine Röhre.

G Saug- und Druckpumpe, welche die Verdampfung des Aethers bewirkt und dessen Dämpfe in den Condensator treibt.

H Doppelte Stopfbüchse mit Oelbehälter zur Abhaltung der äusseren Luft.

I Horizontale Oeffnung für die Kolbenstange von *G*.

J Zugstange für den Kolben.

K Schwungrad.

L Saugrohr für die Aetherdämpfe; dasselbe steht einerseits mit dem Congelator, andererseits mit der Pumpe in Verbindung.

M, *N*, *O* Druckröhren für die Aetherdämpfe; sie verbinden den Pumpencylinder mit dem Condensator *P*.

o Röhrchen, an *D* befestigt und zu einem Manometer führend.

P Condensator für die Aetherdämpfe; die Condensation wird durch einen continuirlichen Strom kalten Wassers bewirkt.

Q und *R* sind Eintritts- und Austrittsöffnungen für das Condensationswasser.

S, *S'* Röhren, die den condensirten Aether aus dem Condensator nach *D*, der Büchse des Calorimeters zurückführen.

T Ventil zur Regulirung des Aetherzuflusses und zur Absperrung der Luft.

U Barometerröhre.

V hohes Quecksilbergefäss, in das *U* eintaucht.

W Heberohr zum Abführen der Luft aus *V* nach *V''*, wo es fast bis zum Boden hinabreicht.

V'' Waschgefäss mit Oel gefüllt.

X, *X* gusseisernes Gestell für die Pumpe, die Führung der Kolbenstange, den Condensator und für *V* und *V''*. Es ruht auf einem Ziegelfundament.

Y eiserne Verbindungsstücke für die Träger *X*, *X*.

Die Alkalimetalle lösen sich in flüssigem Ammoniak unverändert auf und bleiben beim Verdunsten des Ammoniaks in Krystallen zurück. Bei Einwirkung von Ammoniakgas auf die blanken Alkalimetalle schwellen diese erst an und zerfliessen dann zu einer rothen, beim Zutritt von mehr Ammoniak blau werdenden Flüssigkeit, die beim Verdunsten das unveränderte Metall in schneeigen Krystallen hinterlässt. Die schweren sowie die Erdalkalimetalle sind in flüssigem Ammoniak nach Ch. A. Seely (85) unlöslich, ebenso die Oxyde, Carbonate, Sulfide und Sulfate unorganischer Salze, während die Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate meist löslich sind. Einige Salze schwellen in flüssigem Ammoniak, wie G. Gore (86) darthat, an, ohne sich jedoch zu lösen. Jod, Schwefel, Phos-

Digitized by Google

phor lösen sich in ihm. Nach A. JOANNIS (87) verbindet sich Kalium und Natrium mit Ammoniak auch ohne Wasserstoffentwicklung. Beim Auflösen des Metalles in überschüssigem verflüssigtem Ammoniak erhielt er bei geeigneter Behandlung tief dunkelrothes Natrium resp. Kaliumammoniak. Die Bildungswärme von NH_3Na und NH_3K bestimmte er zu 5·2 resp. 6·3 Cal.

Eine Zersetzung des Ammoniakgases in seine Elemente findet nicht nur durch den Funkenstrom eines Inductionsapparates statt, sondern sie erfolgt auch, wie BERTHELOT zeigte und A. W. HOFMANN (88) bestätigte, vollständig bei stiller Entladung. Die Spaltung wird nach GROVE (89) auch durch eine weissglühende Platinspirale bewirkt oder beim Hindurchleiten des Gases durch ein rothglühendes Glas- oder Porcellanrohr, welches mit Porcellanstücken, Kalk, Bimstein, Metalldrähten, am besten mit Eisendraht gefüllt ist. Die Zersetzung hierbei ist jedoch niemals eine vollständige und kann durch Beimengung indifferenter Gase nach C. THAU (90) sehr eingeschränkt werden. W. RAMSAY und S. YOUNG (91) wiesen nach, dass die Zersetzungstemperatur von der Natur der erhitzten Oberfläche wesentlich abhänge und beim Hindurchleiten durch glühende Eisen- oder Glasröhren bei 500° resp. 780° liege. J. M. CRAFTS (92) beobachtete, dass Ammoniakgas noch bei 1300° kurze Zeit lang unverändert bleibt und sich erst nach 7—8 Minuten unter Volumvermehrung zu zersetzen beginne. Ueber glühende Kohle geleitet, wird es unter Bildung von Cyanammonium und Wasserstoff zerlegt (93). Durch manche Metalloide und ihre Verbindungen wird meist unter Bildung von Ammoniumverbindungen eine Spaltung des Ammoniaks bewirkt. Aehnlich dem Wasserstoff vermag auch das Ammoniak gewisse Metalloxyde zu reduciren, wobei unter Wasserbildung Stickstoff und Metall entsteht oder auch, wenn sich letztere beiden zu verbinden vermögen, Stickstoffmetall. Gegen oxydirende Agentien ist das Ammoniak unter gewissen Umständen sehr empfindlich und wird in Stickstoffoxyde und salpetrige Säure resp. Salpetersäure übergeführt. Selbst sehr verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung verwandelt nach HOPPE-SEYLER (94) Ammoniak in salpetrige Säure. E. BAUMANN (95) fand, dass eine Lösung von Pyrogallussäure und Aetzkali beim Schütteln mit Luft und Ammoniak letzteres zu salpetriger Säure oxydire. Beim Zusammentreffen mit Untersalpetersäuregas zersetzt sich Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd. Die Nitrification des Ammoniaks im Erdboden ist für das Gedeihen der Pflanzen von hohem Werthe, obwohl nach A. MÜNTZ (96) auch Ammoniaksalze ohne vorherige Verwandlung in Salpetersäure den Pflanzen als Nahrung zu dienen vermögen. PERCY, F. FRANKLAND (97) und GRACE C. FRANKLAND beobachteten, dass diese Nitrification durch einen Salpeter erzeugenden Mikroorganismus bewirkt werde, den sie Bacillococcus nennen. Nach R. WARINGTON (98) übt Temperatur und Licht auf das nitrificirend wirkende Ferment einen grossen Einfluss aus. Die Umwandlung von Ammoniak in salpetrige oder Salpetersäure geht am besten im Dunkeln vor sich oder unter Einwirkung von Sonnenlicht, welchem durch Alaunlösung seine Wärmestrahlen vorher entzogen werden.

Das Ammoniakgas wird von Wasser sehr rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt. Wie ausserordentlich energisch die Absorption vor sich geht, kann man leicht durch folgenden Versuch deutlich machen.

Man füllt eine Flasche vollkommen mit Ammoniakgas an und verstopft sie mit einem durchbohrten Kork, durch dessen Oeffnung eine Glasröhre, die an ihrem, aus der Flasche herausragenden Ende in eine Capillare ausgezogen und zugeschmolzen ist, hindurchgeht. Stülpt man nun die Flasche so um, dass die Capillare in ein mit Wasser gefülltes Becherglas

Digitized by Google

taucht und bricht die Spitze ab, so steigt das Wasser allmählich durch die Capillare in der Röhre in die Höhe. Sobald die ersten Tropfen in die Flasche selbst getreten sind, wird das in ihm befindliche Ammoniakgas fast momentan absorbirt, so dass ein luftleerer Raum entsteht, in welchen nun das Wasser hineinstürzt.

Die durch Absorption des Ammoniaks in Wasser erhaltene Flüssigkeit wird Aetzammoniak, *Liquor Ammonii caustici*, oder im gewöhnlichen Leben Salmiakgeist genannt. Ueber ihre Darstellung ist bereits das hauptsächlichste bei der Gewinnung des Ammoniaks gesagt worden.

In der Technik entwickelt man das nöthige Ammoniak fast ausschliesslich direkt durch Erhitzen des Gaswassers, wobei häufig der ROSE'sche Apparat (102) Anwendung findet. Benützt man jedoch hierfür die Einwirkung von Kalkhydrat auf gepulverten Salmiak in der Wärme, so hat man, um eine möglichst vollständige Zersetzung des Salzes und eine regelmässige Gasentwicklung zu erzielen, dafür zu sorgen, dass das Gemenge von Salmiak und Kalkhydrat mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt werde, der beim Erhitzen flüssig wird, wodurch eine innigere Berührung des Salmiaks mit dem Kalk zu stande kommt. Obwohl der Theorie nach zur völligen Zersetzung von 2 Mol. Salmiak 1 Mol. Kalk genügt, schlägt doch MOHR (99) vor, vortheilhafter auf 4 Thle. Salmiak 5 Thle. Kalk anzuwenden, weil so erst eine vollständige und leichte Zersetzung erfolge, die im andern Falle durch die Bildung einer erst bei sehr hoher Temperatur zersetzbaren Verbindung von Chlorcalcium und Kalk beeinträchtigt werde. Diese Ansicht hat MOHR auch dem Widerspruch BOLLEY's (100) gegenüber aufrecht erhalten. Da bei Anwendung des MOHR'schen Gemenges der Rückstand so fest am Kolben haftet, dass er nur durch starke mechanische Eingriffe entfernt werden könnte, bedient man sich nach MOHR am besten eines eisernen Entwicklungsgefässes mit weiter Halsöffnung und erhitzt dasselbe auf einem gelinden Kohlenfeuer. Das entwickelte Ammoniakgas wird erst in einer WOULFF'schen Flasche in wenig Wasser gewaschen und dann in gut gekühlten, mit Wasser gefüllten Gefässen, in die das Gasleitungsrohr wegen des specifisch geringen Gewichts der Ammoniakflüssigkeit bis nahe an den Boden hinabreichen muss, absorbirt.

Für den Versand bestimmte Ammoniakflüssigkeit wird der Frachtersparniss wegen möglichst concentrirt, meist 30proc., hergestellt. In der Pharmacie bedient man sich 10proc. Salmiakgeistes.

Ueber die Reinigung und chemische Reinheit des Salmiakgeistes vergl. das pag. 266 Gesagte. Anstatt des Salmiaks kann man sich zur Darstellung des Ammoniaks auch des Ammoniumsulfats bedienen, wobei sich zwar ein körniger, harter Rückstand, aber schwer löslicher Gyps bildet, so dass zur Herstellung des Breies bedeutend mehr Wasser zugesetzt werden muss, in Folge dessen geht mit dem Ammoniak viel Wasserdampf über, welchen man am besten durch einen LIEBIG'schen Kühler, der vor der Absorptionsflasche in den Apparat eingeschaltet wird, verdichtet. FRESENIUS (101) wendet eine Mischung von Salmiak mit Ammoniumsulfat an, wodurch er einmal einen bröcklichen, aus dem Kolben leicht zu entfernenden Rückstand, und dann Verminderung des Wasserzusatzes erzielt. Als Zusammensetzung des Gemisches empfiehlt er 13 Pfund Salmiak und 7 Pfund Ammoniumsulfat (rohe aber nicht brenzliche Salze), die er mit 20 Pfund Kalk, der mit 8 Pfund Wasser zu pulverigem Hydrat gelöscht ist, und 16 Pfund Wasser in Reaction bringt.

Ueber die Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser sind zahlreiche Tabellen vorhanden. Nach BUNSEN und CARIUS löst 1 Vol. Wasser unter einem Druck von 760 Millim.

bei 0° C.	bei 4° C.	bei 10° C.	bei 15° C.	bei 20° C.	
1049·6	941·9	812·8	727·2	654	Vol. Gas.

Bei einem Drucke von 760 Millim. absorbirt 1 Grm. Wasser bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Ammoniak (103, 105).

Digitized by Google

Temperatur Grade	Gramme absorb. Ammoniaks nach ROSCOE und DITTMAR	nach SIMS	Temperatur Grade	Gramme absorb. Ammoniaks nach ROSCOE und DITTMAR	nach SIMS
0	0.875	0·899	36	0·343	0·363
2	0·833	0·853	38	0·324	0·350
4	0·792	0·809	40	0·307	0·338
6	0·751	0·765	42	0·290	0·326
8	0·713	0·724	44	0·275	0·315
10	0·679	0·684	46	0·259	0·304
12	0·645	0·646	48	0·244	0·294
14	0·612	0·611	50	0·229	0·284
16	0·582	0·578	52	0·214	0·274
18	0·554	0·546	54	0·200	0·265
20	0·526	0·518	56	0·186	0·256
22	0·499	0·490	58		0·247
24	0·474	0·467	60		0·238
26	0·449	0·446	70		0·194
28	0·426	0·426	80		0·154
30	0·403	0·408	90		0·114
32	0·382	0·393	98		0·082
34	0·362	0·378	100		0·074

Nach BERTHELOT (104) absorbirt 1 Grm. Wasser bei 0° 1270 Cbcm. Ammoniakgas

Folgende Tabelle giebt das Volumgewicht wässriger Ammoniaklösungen von verschiedenem Procentgehalt bei + 14° C. nach CARIUS (106):

Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak	Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak	Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak	Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak
0·8844	36·0	0·8943	31·4	0·9057	26·8	0·9185	22·2
0·8848	35·8	0·8948	31·2	0·9063	26·6	0·9191	22·0
0·8852	35·6	0·8953	31·0	0·9068	26·4	0·9197	21·8
0·8856	35·4	0·8957	30·8	0·9073	26·2	0·9203	21·6
0·8860	35·2	0·8962	30·6	0·9078	26·0	0·9209	21·4
0·8864	35·0	0·8967	30·4	0·9083	25·8	0·9215	21·2
0·8868	34·8	0·8971	30·2	0·9089	25·6	0·9221	21·0
0·8872	34·6	0·8976	30·0	0·9094	25·4	0·9227	20·8
0·8877	34·4	0·8981	29·8	0·9100	25·2	0·9233	20·6
0·8881	34·2	0·8986	29·6	0·9106	25·0	0·9239	20·4
0·8885	34·0	0·8991	29·4	0·9111	24·8	0·9245	20·2
0·8889	33·8	0·8996	29·2	0·9116	24·6	0·9251	20·0
0·8894	33·6	0·9001	29·0	0·9122	24·4	0·9257	19·8
0·8898	33·4	0·9006	28·8	0·9127	24·2	0·9264	19·6
0·8903	33·2	0·9011	28·6	0·9133	24·0	0·9271	19·4
0·8907	33·0	0·9016	28·4	0·9139	23·8	0·9277	19·2
0·8911	32·8	0·9021	28·2	0·9145	23·6	0·9283	19·0
0·8916	32·6	0·9026	28·0	0·9150	23·4	0·9289	18·8
0·8920	32·4	0·9031	27·8	0·9156	23·2	0·9296	18·6
0·8925	32·2	0·9036	27·6	0·9162	23·0	0·9302	18·4
0·8929	32·0	0·9041	27·4	0·9168	22·8	0·9308	18·2
0·8934	31·8	0·9047	27·2	0·9174	22·6	0·9314	18·0
0·8938	31·6	0·9052	27·0	0·9180	22·4	0·9321	17·8

Digitized by Google

Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak	Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak	Vol. Gewicht	Proc. Ammoniak	Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak
0·9327	17·6	0·9477	13·2	0·9639	8·8	0·9815	4·4
0·9333	17·4	0·9484	13·0	0·9647	8·6	0·9823	4·2
0·9340	17·2	0·9491	12·8	0·9654	8·4	0·9831	4·0
0·9347	17·0	0·9498	12·6	0·9662	8·2	0·9839	3·8
0·9353	16·8	0·9505	12·4	0·9670	8·0	0·9847	3·6
0·9360	16·6	0·9512	12·2	0·9677	7·8	0·9855	3·4
0·9366	16·4	0·9520	12·0	0.9685	7·6	0·9863	3·2
0·9373	16·2	0·9527	11·8	0·9693	7·4	0·9873	3·0
0·9380	16·0	0·9534	11·6	0·9701	7·2	0·9882	2·8
0·9386	15·8	0·9542	11·4	0·9709	7·0	0·9890	2·6
0·9393	15·6	0·9549	11·2	0·9717	6·8	0·9899	2·4
0·9400	15·4	0·9556	11·0	0·9725	6·6	0·9907	2·2
0·9407	15·2	0·9563	10·8	0·9733	6·4	0·9915	2·0
0·9414	15.0	0·9571	10·6	0·9741	6·2	0·9924	1·8
0·9420	14·8	0·9578	10·4	0·9749	6·0	0·9932	1·6
0·9427	14·6	0·9586	10·2	0·9757	5·8	0·9941	1·4
0·9434	14·4	0·9593	10·0	0·9765	5·6	0·9950	1·2
0·9441	14·2	0·9601	9·8	0·9773	5·4	0·9959	1·0
0·9449	14·0	0·9608	9·6	0·9781	5·2	0·9967	0·8
0·9456	13·8	0·9616	9·4	0·9790	5·0	0·9975	0·6
0·9463	13·6	0·9623	9·2	0·9799	4·8	0·9983	0·4
0·9470	13·4	0·9631	9·0	0·9807	4·6	0·9991	0·2

GRÜNEBERG und GERLACH (107) erhielten für das Volum-Gewicht der wässrigen Ammoniaklösung bei 15° folgende Zahlen:

Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak	Vol.-Gewicht	Proc. Ammoniak
0·880	35·50	0·940	15·45
0·885	33·40	0·945	14·00
0·890	31·40	0·950	12·60
0·895	29·50	0·955	11·20
0·900	27·70	0·960	9·80
0·905	26·00	0·965	8·40
0·910	24·40	0·970	7·05
0·915	22·85	0·975	5·75
0·920	21·30	0·980	4·50
0·925	19·80	0·985	3·30
0·930	18·35	0·990	2·15
0·935	16·90	0·995	1·05

Es sind noch zahlreiche derartige Tabellen aufgestellt worden, u. a. von OTTO (108), von LUNGE und SMITH (109), von LUNGE und WIERNIK (110). LUNGE empfiehlt die CARIUS'sche Tabelle als die zuverlässigste.

Digitized by Goo

O. WACHSMUTH (111) hat über den Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes eine Tabelle veröffentlicht, in der er ausserdem noch angiebt, aus wieviel Cbcm. Wasser und wieviel Cbcm. verflüssigtem Ammoniaks ein Liter des Salmiakgeistes bei den verschiedenen specifischen Gewichten besteht. Diese Angaben sind für die Eisfabrikation von besonderem Interesse. Die Zahlen sind folgende:

Spec. Gew. bei 12° C.	1 Kgrm. enthält NH_3 in Grammen	1 Liter enthält NH_3 in Grammen	1 Liter besteht aus	
			Wasser in Cbcm.	verflüssigt NH_3 i. Cbcm.
0·870	384·4	334·5	535·5	464·5
0·880	347·2	305·5	574·5	425·5
0·890	311·6	277·3	612·7	387·3
0·900	277·3	249·5	650·5	349·5
0·910	244·9	222·8	687·2	312·8
0.920	213·4	196·3	723·7	276·3
0·930	182·9	170·1	759·9	240·1
0·940	152·9	143·7	796·3	203·7
0·950	124·2	118·0	832·0	168·0
0·960	97·0	93·1	866·9	133·1
0·970	70·2	68·0	902·0	98·0
0·980	45·3	44·3	935·7	64·3
0·990	21·0	20·7	969·3	30·7

Die Löslichkeit des Ammoniaks unter sich änderndem Drucke bei 0° ist dem Drucke nicht proportional, sondern es wird, wenn derselbe von 0 bis 1 Mtr. Quecksilber wächst, die Zunahme an absorbirter Gasmenge kleiner, beim Anwachsen des Druckes von 1 bis 2 Mtr. grösser als dem HENRY-DALTON'schen Gesetze entspricht. Mit steigender Temperatur nähert sich jedoch die Absorption immer mehr diesem Gesetze und folgt demselben bei 100°. Diese Thatsachen gehen aus den Tabellen von ROSCOE und DITTMAR (112) und von SIMS (113) hervor, die etwas gekürzt hier wiedergegeben sind. Erstere bezieht sich auf die Absorption bei 0° C.:

Partialdruck in Metern Quecksilber	Absorbirtes Ammoniak in Grammen bei 0° von 1 Grm. Wasser	Partialdruck in Metern Quecksilber	Absorbirtes Ammoniak in Grammen bei 0° von 1 Grm. Wasser
0·00	0·000	1·00	1·037
0·05	0·175	1·10	1·117
0·10	0·275	1·20	1·208
0·15	0·351	1·30	1·310
0·20	0·411	1·40	1·415
0·25	0·465	1·50	1·526
0·30	0·515	1·60	1·645
0·40	0·607	1·70	1·770
0·50	0.690	1·80	1·906
0·60	0·768	1·90	2·046
0·70	0·840	2·00	2·195
0·80	0·906		
0·90	0·968		

Die SIMS'sche Tabelle (113) bezieht sich auf Absorption bei 0°, 20°, 40° und 100° C.:

Digitized by Google

Partialdruck in Metern Quecksilber	Absorbirtes Ammoniak in Grammen von 1 Grm. H_2O bei			
	0°	20°	40°	100°
0·06	0·199	0·119	—	—
0·10	0·280	0·158	0·064	—
0·2	0·421	0·232	0·120	—
0·3	0·519	0·296	0 168	—
0·4	0·606	0·353	0·211	—
0·5	0·692	0·403	0·251	—
0·6	0·770	0·447	0·287	—
0·7	0·850	0·492	0·320	0·068
0·8	0·937	0·535	0·349	0·078
0·9	1·029	0·574	0·378	0·088
1·0	1·126	0·613	0·404	0·096
1·1	1·230	0·651	0·425	0·106
1·2	1·336	0·685	0·445	0·115
1·3	1·442	0·722	0·463	0·125
1·4	1·549	0·761	0·479	0·135
1·5	1·656	0·801	0·493	
1·6	1·758	0·842	0·511	
1·7	1·861	0·881	0·530	
1·8	1·966	0·919	0·547	
1·9	2·070	0·955	0·565	
2·0	—	0·992	0·579	

Die Absorption von Ammoniak in Wasser, die Ammoniakflüssigkeit, zeigt vollkommen die Eigenschaften des Gases selbst. Sie reagirt stark alkalisch, bläut rothes Lackmus und bräunt gelbes Curcumapapier. Sie hat einen brennend scharfen Geschmack und wirkt im Gegensatz zum Ammoniakgas in concentrirtem Zustande ätzend auf die Haut. Bei — 39° bis — 40° erstarrt die concentrirte Lösung zu langen, glänzenden, biegsamen Nadeln, während sie sich bei raschem Abkühlen auf — 49° in eine graue, gallertartige, fast geruchlose Masse verwandelt (FOURCROY und VAUQUELIN). Ihr Siedepunkt liegt um so niedriger, je concentrirter sie ist und steigt während des Kochens beständig, da mehr Ammoniakgas als Wasser verdampft. Concentrirtes wässriges Ammoniak leitet den elektrischen Strom so schlecht als Wasser selbst. Erst durch Zusatz von Salzen, z. B. etwas Ammoniumsulfat, gelingt die Zersetzung in Wasserstoff und Stickgas, dem aber dann immer kleine Mengen Sauerstoff beigemengt sind. Nach ST. MILLOT (114) treten bei der Elektrolyse von wässrigem Ammoniak mittelst Kohlenelektroden ausser Harnstoff auch Guanidin, Biuret und Ammelid auf. Die beim Auflösen des Ammoniaks eintretende Wärmeentwicklung beträgt nach THOMSEN (115) 8·44, nach BERTHELOT (116) 8·82, nach FAVRE und SILBERMANN 8·74 Calorien.

Ammoniak ist auch in Alkohol und Aether in bedeutenden Mengen löslich.

DELÉPINE (116a) giebt für die Löslichkeit in Aethylalkohol folgende Tabelle bei 760 Millim. Druck.

Digitized by Google

Stärke des Alkohols		100°	96°	90°	80°	70°	60°	50°
bei Schmelztemperatur des Eises	Gew. des NH_3 in 1 Liter	130·5	146	173	206·5		246	304·5
	Spec. Gew.	0·782	0·783	0·800	0·808		0·830	0·835
	Löslichkeitscoëfficient .	209·5	245	302·5	390		504·5	697·7
bei 10°	Gew. des NH_3 in 1 Liter	108·5	120	137·5	167·0		198·25	227
	Spec. Gew.	0·787	0·783	0·794	0·800		0·831	0·850
	Löslichkeitscoëfficient .	164·3	186	234·4	288		373·0	438·6
bei 20°	Gew. des NH_3 in 1 Liter	75·0	97·5	102·0	119·75	137·5	152·5	182·7
	Spec. Gew.	0·791	0·788	0·795	0·821	0·829	0·842	0·869
	Löslichkeitscoëfficient .	106·6	147·8	158·3	190·5	223	260·8	338·2
bei 30°	Gew. des NH_3 in 1 Liter	51·5	74	77	81·75	100·3	129·5	152·0
	Spec. Gew.	0·798	0·791	0·796	0·826		0·846	0·883
	Löslichkeitscoëfficient .	97	106·7	114·0	121·6		211·6	252·0

Methylalkohol, der weniger als 3 % Aceton enthält, löst bei 0° etwa 40 % seines Gewichtes an Ammoniak. Das Gewicht des NH_3 in 1 Liter beträgt 218, das specifische Gewicht 0·770 und der Löslichkeitscoëfficient 425.

Ferner absorbiren viele Alkali- und Salzlösungen das Gas. Bei Lösungen, welche Aetzkali, Aetznatron, Salmiak enthalten, ist der Löslichkeitscoëfficient kleiner, bei solchen, die Kalknitrat enthalten, grösser als der für reines Wasser, bei Lösungen, in denen sich Ammonium- und Natriumnitrat befinden, ist er gleich demjenigen für Wasser. F. M. RAOULT (117), der diese Verhältnisse genau studirt hat, fand, dass der Löslichkeitscoefficient des Ammoniakgases in den Lösungen von Alkalien oder alkalischen Salzen bei nicht zu grosser Concentration proportional dem Gewicht der gelösten Substanz sei, und dass die Wärmeentwicklung, welche bei der Absorption in Lösung auftrete, nahezu dieselbe sei, wie bei der Absorption in reinem Wasser. Hieraus schloss er, dass das Ammoniak in Alkali und Salzlösungen in gleichem Zustande wie im Wasser absorbirt werde und keinerlei chemische Umsetzungen eintreten. — Auch von porösen Körpern wird Ammoniakgas absorbirt. Die Absorption in Holzkohle ist von J. HUNTER (118) untersucht. 1 Vol. Cocosnusskohle absorbirt nach ihm unter einem Druck von 760 Millim. bei:

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	
Vol.	175·7	169·6	163·8	157·6	148·6	140·1	131·9	123·0	Vol. Gas.

Bei 0° werden von 1 Vol. Cocosnusskohle absorbirt unter einem Drucke

von Millimetern Quecksilber	Volumina Ammoniak	von Millimetern Quecksilber	Volumina Ammoniak
760·0	170·7	1486·5	183·5
1104·3	174·3	1795·1	188·7
1178·0	176·0	2002·6	196·7
1269·2	178·2	2608·5	209·8
1369·5	180·8		

J. MÜLLER (125) fand, dass die Diffusion von Ammoniak durch Wasser und durch Alkohol mit steigender Temperatur nahezu proportional mit dem Absorptionscoëfficienten wächst.

Ammoniumverbindungen.

Das Ammoniak verbindet sich mit Säuren zu Salzen, und zwar vereinigt sich ein Molekül des Gases mit einem Molekül einer einbasischen Säure. Die Salze

Digitized by Google

mit Wasserstoffsäuren bilden sich direkt beim Zusammentreffen von Ammoniak und Säure, während die Salzbildung mit Sauerstoffsäuren sich bei Gegenwart von Wasser vollzieht. Alle diese Salze zeigen in ihrem Verhalten so grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle, dass man sie als Verbindungen der betreffenden Säure mit einem Radikal Ammonium (NH_4), welches in ihnen die Stelle des Alkalimetalles vertritt, ansehen kann. Das Ammonium selbst konnte man bisher nicht in freiem Zustande erhalten, da bei dem Versuche, es aus seinen Verbindungen abzuscheiden, stets Wasserstoff und Ammoniak erhalten wurde. Für die Existenz des Ammoniums und seinen metallischen Charakter spricht die Analogie, welche das Chlorammonium mit den Alkalichloriden bei der Einwirkung des galvanischen Stromes zeigt, wenn Quecksilber als negativer Pol dient. Wie im letzteren Falle sich die Metalle abscheiden und mit dem Quecksilber amalgamiren, so tritt auch im ersteren unter Anschwellen des Quecksilbers die Bildung von Ammoniumamalgam ein (126a).

In dem Ammoniumamalgam sind Ammoniak und Wasserstoff stets in dem constanten Volumenverhältniss von 2:1 enthalten; Quecksilber vermag weder Wasserstoff noch Ammoniak für sich zu absorbiren. Nach WEYL (119) bildet sich beim Auflösen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak, wenn durch Ammoniaküberschuss die anfänglich rothe Farbe in blau umschlägt, Wasserstoffammonium $(NH_4)_2$. MEIDINGER (120) suchte die Existenz einer Legirung von Eisen mit Ammonium nachzuweisen. Entsprechend der Annahme eines Ammoniums muss der wässrigen Lösung des Ammoniaks auch ein den Alkalihydraten analoges Ammoniumhydrat von der Formel $NH_4 \cdot OH$ angenommen werden. Da die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser nicht dem DALTON-HENRY'schen Gesetze entspricht, so ist die Bildung einer chemischen Verbindung des Ammoniaks mit Wasser nicht unwahrscheinlich. Trotzdem sprechen viele Thatsachen gegen die Existenz des Ammoniums. Das Ammoniumamalgam erklären viele nur als einen Metallschaum, in dem Ammoniak und Wasserstoff überhaupt nicht chemisch verbunden seien und begründen diese Ansicht mit der äusserst leichten Zersetzbarkeit des Amalgams, sowie mit seiner Unfähigkeit, analog dem Kaliumamalgam die Salze von Silber, Kupfer oder Eisenoxyd zu reduciren (121). Ferner wird auf die leichte Zersetzlichkeit der Ammoniumsalze, welche im Dampfzustande überhaupt nicht oder wenigstens nicht bei gewöhnlichem Drucke existenzfähig sind, hingewiesen. Es muss demnach das vierte Wasserstoffatom in anderer Weise an den Stickstoff gebunden sein, als die drei anderen, weshalb die Existenz einer einheitlichen, die Stelle eines Metalls vertretenden Verbindung (NH_4) kaum möglich erscheint. Bei Auffassung der Verbindung von Ammoniak und Säure als Ammoniumsalze würde der Stickstoff als fünfwerthig, bei der Auffassung derselben als Molekularverbindungen, als Ammoniaksalze, als dreiwerthig zu betrachten sein. Aus seinem Gesetze der thermischen Constanten (122) will D. TOMMASI (123) schliessen, dass ein Ammoniumhydroxyd in wässriger Lösung überhaupt nicht existiren kann.

Derselbe bedient sich, um die leichte Dissociation der Ammoniaksalze zu demonstriren, eines geschlossenen Glascylinders, in dem mittelst eines Platindrahtes ein Streifen Lackmuspapier, der mit der betreffenden Salzlösung getränkt ist, aufgehängt ist. Taucht er nun diesen, von ihm Dissocioskop genannten, Apparat in heisses Wasser, so tritt Röthung des Streifens ein, bei Abkühlung des Apparates erscheint in Folge Wiedervereinigung von Säure und Ammoniak wieder die anfängliche Farbe des Streifens (124).

Infolge des leichten Zerfalles der Ammonsalze werden ihre wässrigen Lösungen beim Abdunsten unter Ammoniakverlust sauer, so dass stets ein grosser Säure-

Digitized by Google

überschuss vorhanden sein muss, um das Ammoniak zu binden. Beim Erwärmen mit nichtflüchtigen stärkeren Basen, geben die Ammoniaksalze ihren Säuregehalt an die Metalle der Basen ab, indem gleichzeitig Ammoniak und Wasser entsteht.

Chlorammonium, salzsaures Ammoniak oder Salmiak.

Der Salmiak findet sich in geringen Mengen in der Nähe von Vulkanen, besonders auf den Feldern, welche der Lavastrom überfluthet. Manche nehmen an, dass er aus dem Stickstoff der Vegetation, andere, dass er durch Absorption des in der Luft befindlichen Ammoniaks durch säurehaltiges Wasser sich gebildet habe. Noch andere endlich glauben, dass er durch Zersetzung von Stickstoffmetallen entstanden sei, eine Hypothese, die durch das gleichzeitige Auftreten von Borsäure neben Salmiak, wie es von WARINGTON (126) auf der Insel Vulcano beobachtet wurde, eine Stütze findet. Ferner kommt der Salmiak auch in einigen thierischen Secreten vor. Im Miste und im Harn mancher Thiere, die sich von sehr salzhaltigen Pflanzen nähren, findet er sich in geringen Mengen. Die Bildung des Salmiaks aus Ammoniak und Salzsäure lässt sich leicht zeigen.

Stellt man unter eine die Luft abgrenzende Glocke zwei Schalen, von denen die eine mit concentrirter Salzsäure, die andere mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist, so verbinden sich beim Verdunsten Salzsäure und Ammoniak unter starker Nebelbildung zu Salmiak, der sich an den Wandungen der Glocke krystallinisch absetzt.

Wie schon oben erwähnt, gewann man in Aegypten bei der Verwerthung des Kameelmistes zu Brennmaterial den Salmiak als Nebenprodukt. Er bildete sich beim Verbrennen des an der Sonne getrockneten Mistes aus den im letzteren vorhandenen stickstoffhaltigen Substanzen und Chloriden und fand sich dann in dem Russe vor, der in besonderen Fabriken durch Sublimation etc. auf Salmiak verarbeitet wurde. Ausser in Aegypten hat man nur noch in Indien eine derartige Darstellung des Salzes fabrikmässig betrieben, indem man dem Miste vor der Verbrennung gewöhnlich noch Kochsalz beimengte (127). Heute gewinnt man den meisten Salmiak aus den an Ammonsalzen reichen Gas- oder Theerwassern derjenigen Fabriken, welche Horn, Leder, Haare, thierische Abfälle, Knochen zur Blutlaugensalz- oder Knochenkohlen-Gewinnung einer trocknen Destillation unterwerfen, oder welche die Steinkohlen zur Leuchtgasbereitung benutzen. Bei der Darstellung des Salzes aus diesen Wässern wird auf sehr verschiedene Weise verfahren.

Man übersättigt entweder die Wässer direkt mit Salzsäure, um eine Umsetzung der in ihnen enthaltenen Ammoniumsalze zu Chlorammonium zu erzielen, oder man treibt zunächst durch Erwärmen mit Kalkmilch alles Ammoniak aus den vorhandenen Ammonsalzen aus und fängt das entweichende Gas in Salzsäure auf. Endlich kann man es auch aus andern Ammonsalzen, besonders aus Ammoniumsulfat, durch Einwirkung von Kochsalz gewinnen. Dampft man eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat mit der äquivalenten Menge Kochsalz ein, so vollzieht sich die Umsetzung in Natriumsulfat und Chlorammonium. Das schwefelsaure Natron kann mittelst durchlöcherter Schaufeln von dem in Lösung befindlichen Chlorammoninm getrennt werden. Beim Behandeln des concentrirten Gaswassers mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium bildet sich Salmiak neben den Carbonaten von Kalk, resp. Magnesium. Bei allen in der Wärme erfolgenden Darstellungen ist sowohl der Gebrauch eisenhaltiger Salzsäure sowie der eiserner Gefässe zu vermeiden, da Eisen und Salmiak bei höherer Temperatur unter Bildung von Eisenchlorür, Ammoniak und Wasserstoff auf einander einwirken. Das Eisenchlorür oxydirt sich an der Luft zu Eisenchlorid und färbt den Salmiak gelb. Auch farbloser Salmiak kann mitunter eisenhaltig sein, indem der Salmiak auf das Eisenchlorid eine reducirende Wirkung ausübt und Eisenchlorür sich bildet.

Das bei der Fabrikation erhaltene Rohprodukt ist meist von grauer Farbe und kann durch Umkrystallisiren und Filtriren der Lösung durch frisch ausgeglühte

Digitized by Google

Knochenkohle gereinigt und rein weiss in oktaëdrischen Formen erhalten werden. Im Handel beliebter als dieses krystallisirte Produkt ist das durch Sublimation gereinigte. Dieses stellt eine weisse, durchscheinende Masse von faseriger Struktur dar. Nach einem von CALVERT angegebenen Verfahren kann man Salmiak auch in pulvriger, den Schwefelblumen analoger Form erhalten.

Um etwa vorhandenes Eisen zu entfernen, leitet man durch die siedend heisse Salmiaklösung etwas Chlorgas und fällt das Eisen durch Ammoniakzusatz. Das Filtrat vom Eisenoxydhydrat lässt man dann auskrystallisiren. Durch Zusatz von etwas phosphorsaurem Kalk vor der Sublimation soll auch ein völlig eisenfreies Produkt zu erzielen sein.

Der Salmiak hat einen scharfen, salzigen Geschmack. Er ist ausserordentlich zähe und lässt sich daher nur schwer pulverisiren. Sein specifisches Gewicht ist mehrfach bestimmt worden, so von KOPP, SCHRÖDER, H. SCHIFF (128), MOHR, BUIGNET (129). JOULE und PLAYFAIR (130) geben es bei 3·9° zu 1·533 an. Bei der Vereinigung von gasförmiger Salzsäure mit Ammoniakgas wird eine Wärmemenge von 42·5 Cal. entwickelt. Die Bildungswärme des Chlorammoniums im gelösten Zustande aus gelöster Salzsäure (1 Mol. in 2 Liter gelöst) und Ammoniak bei 15° beträgt 12·45 Cal. nach THOMSEN und BERTHELOT. Das Salz löst sich leicht in Wasser. Nach ALLUARD (131) lösen 100 Thle. Wasser bei

0°	28·40 Thle. Salz	bei 50°	50·60 Thle. Salz	bei 90°	68·36 Thle. Salz.
10°	32·84 „ „	bei 60°	55·04 „ „	bei 100°	72·80 „ „
20°	37·28 „ „	bei 70°	59·48 „ „	bei 110°	77·24 „ „
30°	41·72 „ „	bei 80°	63·92 „ „		

Das Volumgewicht von wässrigen Chlorammonlösungen bei verschiedenem Procentgehalt beträgt bei + 15° nach GERLACH (122) und bei + 19° nach SCHIFF (133).

Volumgewicht nach SCHIFF	Volumgewicht nach GERLACH	Procentgehalt	Volumgewicht nach SCHIFF	Volumgewicht nach GERLACH	Procentgehalt
1·0145	1·0158	5	1·0579	1·0593	20
1·0293	1·0308	10	1·0714	1·0730	25
1·0438	1·0452	15		1·0760	26·197*)

Nach MICHEL und KRAFT (134) ist das specifische Gewicht der bei 15° gesättigten Lösung 1·0752.

Eine Chlorammoniumlösung, welche in 100 Thln. Wasser 88·1 Thle. Salz enthält, ist gesättigt und siedet nach LEGRAND bei 114·2°. Beim Auflösen des Salzes in Wasser wird Wärme gebunden und zwar nach THOMSEN beim Auflösen von 1 Mol. in 200 Molek. Wasser von 18° 3·88 Cal. Beim Lösen von 30 Thln. Salz in 100 Thln. Wasser sinkt die Temperatur von 13·3° auf 5·1° (142). Durch Mischen von 100 Thln. Schnee mit 25 Thln. Chlorammonium kann man eine Temperatur von — 15·4° erzielen. In Alkohol ist Chlorammonium gleichfalls löslich, und zwar um so mehr, je verdünnter derselbe ist. Nach GERARDIN (135) lösen 100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. 0·939 bei 8° 12·6, bei 56° 30·1 Thl. Salz. Ein Gramm Chlorammonium löst sich in 6 Cbcm. Alkohol vom Vol.-Gew. 0·941 bei 15·5° (136).

Die Dampfdichte ist von BUNSEN (137) zu 0·89, von DEVILLE und TROOST (138) bei 350° zu 1·01, bei 1040° zu 1·00 bestimmt worden. Diese zum Molekulargewicht des Chlorammoniums durchaus nicht passenden Zahlen finden ihre Erklärung in der Thatsache, dass das Salmiakmolekül bei so hohen Temperaturen

*) d. i. die gesättigte Lösung.

Digitized by Google

überhaupt nicht mehr existirt, sondern entgegen DEVILLE's (139) Behauptung nach Untersuchungen von K. THAU (140) schon unterhalb 350° vollständig dissociirt ist. Die Dampfdichte von $NH_3 + HCl$ müsste 0·925 betragen. Neuerdings ist es O. NEUBERG (141) gelungen, den Salmiak fast unzersetzt zu verdampfen, indem er das specifische Gewicht seines Dampfes zu 1·68 und 1·71 fand, während die Theorie 1·85 fordert.

Die Dissociation des Salmiaks lässt sich leicht veranschaulichen. PÉBAL (143) und THUN (144) haben Apparate construirt, deren Princip sich auf das Gesetz von der Diffusion der Gase gründet, indem sie zeigen, dass die Dämpfe, die sich beim Erhitzen von Salmiak bilden, aus zwei verschiedenen Körpern bestehen müssen, weil sie durch poröse Scheidewände mit verschiedener Schnelligkeit hindurchgehen. Fernere Vorrichtungen zum Nachweis der Dissociation verdanken wir C. BÖTTINGER (145), A. BREULMANN (146), D. TOMMASI (124). In sehr einfacher Weise verfahren REINH. BLOCHMANN und RUD. BLOCHMANN (147), welche den Salmiak in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase, von dessen oberem Theil durch ein übergeschobenes Stück Drahtnetz die Hitze möglichst abgehalten wird, mittelst einer BUNSEN-Brennerflamme in geeigneter Weise erhitzen und auf das obere offene Ende des Röhrchens ein mit einem Tropfen Wasser befeuchtetes Stück rothes Lackmuspapier legen. Auf letzterem entsteht sehr bald ein blauer Fleck von der Weite des Röhrchens. Man wendet so lange rothes Papier an, bis kein blauer Fleck mehr entsteht; alsdann legt man über das Röhrchen blaues Lackmuspapier, welches sich bald röthet.

FITTIG (148) und DIBBETS (149) wiesen nach, dass Salmiak sich schon beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung zu zersetzen beginne, und LEEDS (150) konnte mittelst Alizarinpapiers feststellen, dass der Dampf einer 10·6 proc. Salmiaklösung bereits bei 37° alkalisch reagirte. Viele Metalle, Metalloxyde und Salze wirken zersetzend auf Salmiak ein, indem sie in Chlormetalle übergeführt werden, welche sich häufig mit ihm zu Doppelchloriden verbinden. Beim Kochen von Metallsulfiden mit Salmiaklösung bleiben die Sulfide von Wismut, Cadmium, Kupfer, Quecksilber unangegriffen, während Schwefelzinn und Schwefelantimon unter Bildung von Zinnsäure, resp. Antimonchlorid und Schwefelammonium, zersetzt werden. Von den in saurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff aber durch Schwefelammonium fällbaren Metallen, gehen hierbei Mangan und Eisen völlig, Kobalt, Nickel, Zink teilweise, Thonerde und Chrom überhaupt nicht in Lösung (151). Beim Erwärmen der Lösungen von salpetrigsaurem Kali und Salmiak tritt unter Stickstoffentwicklung allmähliche Zersetzung ein, während eine trockne Mischung beider Salze beim Erhitzen unter Feuererscheinung explodirt. Aehnlich verhält sich nach TOMMASI auch Ammoniumsulfat. Derselbe beobachtete, dass Chlorammoniumlösung mit Bariumcarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung erleidet, die mit steigender Temperatur zunimmt (153).

TROOST (154) erhielt beim Sättigen von trocknem Ammoniakgas mit trocknem Salzsäuregas und Behandeln des entstehenden Salmiaks mit überschüssigem trocknem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäss bei niederen Temperaturen einen Körper von der Zusammensetzung $HCl \cdot 4NH_3$, der bei $+ 7°$ schmolz, wasserfrei war und nicht regulär krystallisirte, sowie eine zweite Verbindung von der Formel $HCl \cdot 7NH_3$, die bei $- 18°$ ihren Schmelzpunkt hatte. L. GEISENHEIMER und LETEUR (155) wollen gelegentlich der Reindarstellung von Iridium eine zweite Modification des Salmiaks, welche in sehr spitzen Rhomboëdern krystallisirte und noch geringe Mengen von Rutheniumchlorür enthielt, beobachtet haben. Nach J. A. LE BEL's (156) Ansicht gilt die Existenz einer zweiten Form des Salmiaks für wenig wahrscheinlich.

Die Verwendung des Salmiaks ist eine ziemlich ausgedehnte. Man benützt

Digitized by Google

ihn grösstentheils in der Pharmacie, ferner in Laboratorien zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit, als Reagenz bei Analysen, zu Kältemischungen. Beim Verzinken von Eisenblech, zum Löthen, in der Farbenfabrikation, der Färberei und Zeugdruckerei wird er in mehr oder weniger reinem Zustande gebraucht. Die in den Telegraphenämtern verwandten LECLANCHÉ-Batterien werden mit Salmiak gespeist, der für diesen Zweck frei von Metallen, besonders frei von Blei sein muss.

Nach Untersuchungen von Ch. RICHET und R. MONTARD-MARTIN (157) können gesunden Thieren grössere Mengen Chlorammonium ohne Schaden injicirt werden, während solche Injectionen nach Exstirpation der Nieren den Tod beschleunigen. E. SALKOWSKI (158) fand, dass aller eingegebene Salmiak, nicht wie FEDER (159) behauptet, aus dem Organismus unverändert, sondern zum Theil in der Form von Harnstoff ausgeschieden werde.

Bromammonium, NH_4Br. Das Salz bildet sich entweder bei Neutralisation von wässriger Bromwasserstoffsäure mit Ammoniak oder bei der Einwirkung von Brom auf Ammoniakflüssigkeit. Beim allmählichen Verdampfen seiner Lösung krystallisirt es in langen, säulenförmigen, farblosen Krystallen des regulären Systems. Es lässt sich sublimiren, doch findet hierbei zunächst Dissociation statt. Beim Liegen an der Luft bereits wird es infolge des beginnenden Zerfalles sauer und färbt sich gelblich (159a). Seine wässrige Lösung giebt schon bei 30° an einen hindurchgeleiteten Luftstrom Ammoniak ab. Seine Dampfdichte hat bisher experimentell nicht festgestellt werden können. Die von SAINTE CLAIRE-DEVILLE und TROOST (160) gefundenen Zahlen, die bei 440° = 1·67, bei 860° = 1·71 betragen, deuten auf den vollkommenen Zerfall des Moleküls in Bromwasserstoffsäure und Ammoniakgas. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes wurde von J. M. EDER (161) zu 2·3270, das des sublimirten zu 2·3394 bei 15° bestimmt. Die Bildungswärme aus Säure und Basis, beide im gasförmigen Zustande, beträgt $BrH + NH_3 = 45·6$ Cal. nach THOMSEN. Die Bildungswärme des Salzes aus seinen Componenten, $N + H_4 + Br$, beträgt nach THOMSEN, wenn

	Brom gasförmig		Brom flüssig	
	Salz fest	Salz gelöst	Salz fest	Salz gelöst
Cal.	+ 71·2	+ 66·9	+ 67·2	+ 62·9

Diese Zahlen gelten unter der Annahme, dass H + Br flüssig = HBr gelöst + 29·5 Cal. ist, und dass bei der Condensation von gasförmigem zu flüssigem Brom bei 0° + 4·0 Cal. entbunden werden (162).

Das Salz löst sich sehr leicht in kaltem und warmem Wasser. Nach EDER löst sich 1 Thl. Salz

bei 10° in 1·51 Thln. Wasser   bei 30° in 1·23 Thln. H_2O
bei 16° in 1·39 „ „   bei 100° in 0·78 „ „

Bei einem Gehalt der Lösung von

5 %	beträgt	das	spec.	Gewicht	1·0326	bei	Temperatur	von	15°
10 %	„	„	„	„	1·0652	„	„	„	„
15 %	„	„	„	„	1·0960	„	„	„	„
20 %	„	„	„	„	1·1285	„	„	„	„
30 %	„	„	„	„	1·1921	„	„	„	„
41·09 %	„	„	„	„	1·2920	d. i. die für 15° gesättigte Lösung.			

Digitized by Google

Beim Lösen des Salzes in Wasser tritt beträchtliche Temperaturerniedrigung ein. Die specifische Wärme einer wässrigen Lösung des Salzes und zwar von einem Molekül in 200 Mol. Wasser beträgt nach J. THOMSEN bei 18° 0·968. Die Löslichkeit des Salzes in starkem Alkohol ist gering. Es bedarf nach EDER ein Theil Salz bei 15° 32·3 Thle. Alkohol (spec. Gew. 0·806), bei Siedetemperatur 9·5 Thle., in Aether (spec. Gew. 0·729) sind 809 Thle. zur Lösung von 1 Thl. Salz erforderlich.

Aehnlich wie beim Chlorammonium glückte es TROOST auch hier, Körper darzustellen, die auf 1 Mol. BrH 2, 4 und 7 Mol. Ammoniak enthielten. Er bekam (163)

1. das Diammoniakbromhydrat, $2NH_3 + HBr$, dessen Dissociationstension bei 0° 350 Millim. beträgt;

2. das Tetraammoniakbromhydrat, $4NH_3 + Br$, dessen Schmelzpunkt bei + 6° resp. + 8·7° (163a) liegt. Rasch abgekühlt erstarrt es erst bei — 20° und bildet rhomboïdale Tafeln. Seine Dissociationstension ist bei 0° 570 Millim., bei 19° 1365 Millim.;

3. das Heptammoniakbromhydrat, $7NH_3 + 1HBr$, dessen Fusionspunkt bei — 20° liegt; oft aber tritt erst bei — 45° Erstarrung ein. Seine Dissociationstension ist bei 0° 57 Millim., bei + 35° 455 Millim.

Bei der Elektrolyse von Bromammonium entsteht kein Bromstickstoff, sondern am negativen Pole nur H, am positiven eine Lösung von Brom in Bromammonium.

H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM stellte Perbromide des Bromammoniums dar (164), welche sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung bilden. Das Tribromid, NH_4Br_3, krystallisirt in gelbrothen rhombischen oder monoklinen Säulen, die an der Luft allmählich, beim Erwärmen auf 50° sehr rasch Brom abgeben. Sie sind in Wasser leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Auch ihre Lösung in Wasser giebt leicht Brom ab. Das Pentabromid, NH_4Br_5, wurde noch nicht isolirt, aber die bedeutende Temperaturerhöhung bei Zusatz von Brom zum Tribromid lässt auf die Entstehung schliessen. ROOZEBOOM glaubt, dass die substituirende Wirkung des Broms auf Chlorammoniumlösung vielleicht durch die Bildung von Perbromiden beeinflusst werde.

Das Bromammonium findet zu photographischen Zwecken Verwendung.

Jodammonium, NH_4J. Das Salz entsteht beim Zusammentreffen von Jod mit Ammoniak bei Gegenwart von Wasser neben Jodstickstoff. Man kann es auch durch Neutralisiren von wässriger Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon erhalten.

Darstellung. Nach JACOBSEN (164a) mischt man heiss gesättigte Lösungen gleicher Aequivalente Jodkalium und schwefelsaures Ammoniak, fügt nach dem Erkalten 15 § des angewandten Wassers an Alkohol hinzu, filtrirt von dem ausfallenden schwefelsauren Kali ab, dampft unter Zusatz von weingeistigem Ammoniak das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein und entzieht dem Rückstande mit verdünntem Alkohol das Jodammonium. G. BEYER (165) empfiehlt eine wässrige Jodkaliumlösung mit wässriger Weinsäurelösung zu mischen, den Weinstein bei möglichst niederer Temperatur absitzen zu lassen, abzufiltriren, das Filtrat mit kohlensaurem Ammon zu neutralisiren und dann zur Trockne zu verdampfen.

Das Jodammonium krystallisirt in regulären Würfeln. Sein specifisches Gewicht beträgt nach BÖDECKER 2·498. Es dissociirt bei höherer Temperatur vollständig, wie die von DEVILLE und TROOST für die Dampfdichte gefundenen Zahlen bewiesen. An der Luft zerfliesst es. Seine wässrige Lösung färbt sich gelb und löst Jod zur dunkelbraunen Flüssigkeit. Die specifische Wärme einer Lösung von

Digitized by Google

1 Mol. Salz in 200 Mol. Wasser von 18° beträgt nach THOMSEN 0·963. Die Bildungswärme aus Säure und Basis, beide im gasförmigen Zustande, ist 44·2 Cal. Die Wärmetönung für $N + H_4 + J$ beträgt, wenn

Jod gasförmig		Jod fest	
Salz fest	Salz gelöst	Salz fest	Salz gelöst
Cal. 56	52·5	50·6	47·1

(162)

In Alkohol ist das Salz leicht löslich.

TROOST (163) stellte noch folgende Verbindungen dar:

1. Diammoniakjodhydrat, $2NH_3 + JH$, dessen Dissociationstension bei 0° 57 Millim. beträgt.

2. Tetrammoniakjodhydrat, $4NH_3 + JH$, welches bei — 12° schmilzt und bei 0° 380 Millim. Dissociationstension besitzt.

3. Heptammoniakjodhydrat, $7NH_3 + JH$, dessen Schmelzpunkt bei —28° liegt, dessen Dissociationstension bei 0° 1250 Millim. beträgt.

Durch Sättigen einer concentrirten wässrigen Lösung von Jodammonium mit Jod oder durch Zusammenreiben von Jodammoniumkrystallen mit feuchtem Jod erhielt G. S. JOHNSON (166) Ammoniumtrijodid, NH_4J_3. Dasselbe bildet dunkelblaue Prismen, die sich in wenig Wasser unverändert lösen, mit viel Wasser jedoch Zersetzung erleiden.

Chlorjod-Chlorammonium, $NH_4JCl_4 = NH_4Cl, JCl_3$, stellte FILHOL (167) durch Sättigen einer concentrirten Jodammoniumlösung mit Chlorgas dar. Das Salz bildet lange, gelbe Nadeln, die rasch erhitzt, unzersetzt verdampfen, bei allmählichem Erwärmen aber alles Chlorjod abgeben und Salmiak zurücklassen. —

Das Jodammonium findet in der Photographie Anwendung.

Fluorammonium, NH_4Fl. Das Salz erhält man in hexagonalen Blättchen und Säulen, wenn mit Ammoniak übersättigte Fluorwasserstoffsäure neben Aetzkalk verdunstet.

Nach BERZELIUS erhitzt man ein möglichst fein gepulvertes Gemenge aus 1 Thl. Chlorammonium und 2¼ Thl. Fluornatrium im Platintiegel gelinde so, dass der Deckel des Tiegels möglichst kalt bleibt. An letzteren sublimirt salmiakfreies Fluorammonium.

Das Salz schmilzt, bevor es sublimirt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Seine Bildungswärme HFl (gasförmig) + NH_3 (gasförmig) beträgt + 15·2 C., wenn das Produkt gelöst, + 37·3 C., wenn es im festen Zustande sich befindet. An feuchter Luft verliert es leicht Ammoniak und geht in ein saures Salz, NH_4FlHFl, über. Letzteres entsteht auch beim Erwärmen einer wässrigen Lösung des Fluorammoniums auf 30—40°, sowie bei der Zersetzung wässriger Kieselfluorwasserstoffsäure durch überschüssiges Ammoniak (GMELIN). H. ROSE stellte es direkt durch Uebersättigen roher Flusssäure mit Ammoniak unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium und Eindampfen des vom sich absetzenden Niederschlag ablaufenden Filtrates zur Trockne dar. Es bildet bald eine körnig krystallinische Masse, bald kleine rhombische Säulen. Sein specifisches Gewicht beträgt nach BÖDEKER 1·211. An feuchter Luft zerfliesst es und verflüchtigt sich in der Hitze als weisser, stechender Rauch. Das Fluorwasserstoff-Fluorammonium wird am besten in Platin-, Silber- oder Guttaperchagefässen aufbewahrt. Das neutrale Fluorammonium greift bereits als trocknes Salz, besonders aber in wässriger Lösung, Glas heftig an, indem es auf die Kieselsäure einwirkt. Es wird deshalb vornehmlich zum Aetzen des Glases in der Technik verwendet.

Digitized by Google

Unterchlorigsaures Ammonium, NH_4OCl. Das Salz hat bisher nicht in festem Zustande isolirt werden können, da sich ein Gemisch von verdünnter unterchloriger Säure mit Ammoniak unter Stickgasentwicklung beim Eindunsten zersetzt. Die Lösungen, welche SOUBEIRAN (169) durch Behandeln von wässrigem Chlorkalk mit einem Gemenge von kohlensaurem Ammoniak und Aetzammoniak, SCHÖNBEIN (170) durch Zusatz von Ammoniak zu Chlorwasser erhielten, zeigten zunächst die Eigenschaften der unterchlorigsauren Salze, büssten sie aber beim Stehen und in der Wärme unter Stickstoffentwicklung ein. C. F. CROSS und E. J. BEVAN trieben durch eine verdünnte Lösung von Chlorkalk und der äquivalenten Menge eines Ammoniumsalzes bei 10° einen Luftstrom, der eine der Lösung einen stechenden Geruch verleihende Substanz mit sich fortführte. Beim Einleiten des mit dieser Substanz beladenen Luftstromes in eine Lösung von schwefligsaurem Natron wurde deren neutrale Reaction nicht geändert; so dass sich also mit dem Chlor die äquivalente Menge Ammoniak verflüchtigt haben musste. Eine 1—2proc. wässrige Lösung der Dämpfe zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Ammoniumhypochlorit zeigt merkwürdige Unregelmässigkeiten in seinen oxydirenden Wirkungen. So setzt es z. B. Jod aus Jodkalium in Freiheit, oxydirt Sulfite und Arsenite, vermag aber weder Pflanzenfasern zn bleichen, nech Indigo zu entfärben, noch Bleihydroxyd in Superoxyd zu verwandeln. Durch Elektrolyse von Salmiaklösungen entsteht es leicht. ARMSTRONG ist der Ansicht, dass der von CROSS und BEVAN untersuchte Körper die Verbindung NH_2Cl sei.

Chlorigsaures Ammonium, NH_4O_2Cl, konnte gleichfalls nicht isolirt werden, da die beim Sättigen von wässriger chloriger Säure mit Ammoniak erhaltene Flüssigkeit sich beim Eindunsten zersetzt. Die Flüssigkeit übt bleichende Wirkung aus.

Chlorsaures Ammonium, NH_4O_3Cl. Man erhält es entweder durch Neutralisiren von wässriger Chlorsäure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon oder durch Fällen der Lösung eines chlorsauren Erdalkalimetalles mit kohlensaurem Ammon. Nach SCHÖNBEIN (172) bildet es sich in kleiner Menge auch beim Einwirken von Chlor auf Ammoniak.

WONFOR (173) stellte es dar durch Vermischen von zweifach weinsaurem Ammoniak mit chlorsaurem Kali und Abdampfen des Filtrates des ausgeschiedenen Weinsteins.

Es krystallisirt nach WÄCHTER (174) in wasserfreien Säulen des monoklinen Systems, die sich sehr leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol lösen. Bei 102° schmilzt es unter explosiver Zersetzung, wobei Wasserdampf, Stickstoff, Chlor, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Salmiak entstehen. Mit brennbaren Körpern gemischt, detonirt es durch Schlag. In trockenem Zustande färbt es sich allmählich gelb und kann plötzlich explodiren. Die Explosion wird nach BERZELIUS durch das bei Zersetzung des Salzes erfolgende Auftreten von Chlorstickstoff verursacht.

Ueberchlorsaures Ammonium, NH_4O_4Cl. Nach SCHLÖSING (175) wird es dargestellt, indem man das durch Erhitzen von chlorsaurem Natron entstandene Gemenge von Kochsalz und überchlorsaurem Natron in möglichst wenig Wasser zum Syrup löst, von sich ausscheidendem Kochsalz trennt und dann zum heissen Filtrat kochend gesättigte Salmiaklösung setzt.

Das Salz scheidet sich dann in grossen, luftbeständigen Krystallen aus, die von ROSCOE (176) und MITSCHERLICH (177) genauer bestimmt wurden. Beim Erwärmen zersetzt es sich in Salmiak und Chlor. Sein specifisches Gewicht ist von A. STEPHAN (178) zu 1·873 bei 24·5° und zu 1·903 bei 25° bestimmt worden. In 100 Thln. kaltem Wasser lösen sich 20 Thle. des Salzes. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Unterbromigsaures Ammonium, NH_4OBr. Beim Zusammenbringen von 10proc. auf 0° abgekühltem Ammoniakwasser mit kaltem Brom unter heftigem Rühren erhielt (179) MAUMENÉ die Verbindung NH_2HBr. Nach KRAUT (180) entsteht hierbei ein Gemisch von NH_4Br und NH_4OBr.

Digitized by Google

Bromsaures Ammonium, NH_4O_3Br. Dasselbe wird analog dem chlorsauren Salze aus Bromwasserstoffsäure und Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium oder durch Behandeln von bromsaurem Baryt mit kohlensaurem Ammon erhalten. Es verpufft leichter als das chlorsaure Salz und darf trocken nicht aufbewahrt werden. Seine Zersetzungsprodukte bestehen nach RAMMELSBERG (181) aus Wasser, Brom, Stickstoff und Sauerstoff. Das Salz bildet farblose Nadeln oder körnige Massen von salzigem, kühlendem Geschmack.

Unterjodigsaures Ammonium, (NH_4OJ). Existirt nicht in freiem Zustande. SCHÖNBEIN (182) glaubt, es sei in der Lösung vorhanden, welche durch Versetzen von Jodwasser mit wässrigem Ammoniak bis zur Entfärbung und schwach alkalischen Reaction entsteht. Die safranartig riechende Flüssigkeit entfärbt Indigolösung, bläut Stärkekleister, entwickelt mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff. Allmählich schwinden schon bei gewöhnlicher Temperatur diese Eigenschaften und die Lösung enthält jodsaures Salz.

Jodsaures Ammonium, NH_4O_3J. Wird analog dem chlorsauren Salze auf direktem Wege oder aus Jodtrichlorid mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon erhalten. Bei langsamem Verdunsten seiner Lösung scheidet es sich nach MARIGNAC (183) in farblosen, glänzenden, würfelförmigen Krystallen des tetragonalen Systems aus, welche nach MARBACH (184) auf das polarisirte Licht einwirken. Bei mässiger Wärme beständig, zersetzt sich das Salz bei 150° unter Entwicklung von Jod, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff. Nach RAMMELSBERG (185) löst sich 1 Thl. Salz in 38·5 Thln. Wasser von 15° und in 6·9 Thln. bei 100°.

Ueberjodsaures Ammonium, NH_4O_4J. Es bildet sich beim Versetzen von Ueberjodsäure mit der halben Menge Ammoniak als krystallinischer Niederschlag. Nach Auflösen desselben in heissem Wasser krystallisirt es beim Verdunsten der sauer reagirenden Lösung in farblosen, meist nicht durchsichtigen Krystallen des quadratischen Systems. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion in Jod, Stickstoff, Sauerstoff, Ammoniak und Wasser. Nach RAMMELSBERG (185) ist es in Wasser schwer löslich.

Aus der Lösung der Ueberjodsäure in viel überschüssigem Ammoniak erhielt RAMMELSBERG (185) noch farblose (rhomboëdrisch - hemiedrische) hexagonale Krystalle der Formel $(NH_4)_4J_2O_9{,}3H_2O$, die bei 100° Wasser und etwas Ammoniak verlieren und bei 170° sich explosiv zersetzen. Von wasserhaltigen überjodsauren Salzen sind erhalten worden:

$NH_4JO_4 + 3H_2O$ (186)
$NH_4JO_4 2H_2O$ (187).

Schwefelsaures Ammonium, $(NH_4)_2SO_4$. Findet sich natürlich als Mascagnin in manchen vulkanischen Gegenden Süd-Italiens, sowie in den toskanischen »suffioni«, woselbst es ein Nebenprodukt der Fabrikation von Borsäure bildet. Es entsteht beim Neutralisiren von wässrigem Ammoniak oder kohlensaurem Ammon mit Schwefelsäure oder durch Zersetzen von Salmiak mit letzterer.

Seine fabrikmässige Darstellung aus dem Ammoniakwasser der Leuchtgasfabriken, bei der Coaksfabrikation etc. ist gelegentlich der Ammoniak-Gewinnungsmethoden bereits (pag. 264) besprochen worden.

Es krystallisirt in wasserhellen, rhombischen Krystallen (188), die mit Kaliumsulfat isomorph sind und einen bitteren, scharfen Geschmack aufweisen. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei 3·9° nach SCHRÖDER 1·771, nach PLAYFAIR und TOULE 1·761, nach CLARKE-WILSON (189) bei 20·5° 1·765. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 140°, gegen 280° zersetzt es sich, indem es das Glas stark angreift (190), in Ammoniak, Wasser, Stickstoff und schwefligsaures Ammoniak.

Digitized by Google

Die Bildungswärme des Salzes aus den gasförmigen Elementen $S + O_4 + H_8 + N_2$ beträgt + 284·8 Cal., für $H_2SO_4 + 2NH_3$ = + 65·25 Cal. (191).

Das Salz ist unlöslich in absolutem Alkohol, löst sich aber reichlich in Wasser. 100 Thle. lösen bei

0° — 71·00	Thle. Salz,	40° — 81·60	Thle. Salz,	80° — 92·20	Thle. Salz.
10° — 73·65	„ „	50° — 84·25	„ „	90° — 94·85	„ „
20° — 76·30	„ „	60° — 86·90	„ „	100° — 97·50	„ „
30° — 78·95	„ „	70° — 89·55	„ „		(192)

Das Volumengewicht der Lösung beträgt bei den verschiedenen Procentgehalten an Salz:

Vol.-Gew.	Proc. $(NH_4)_2SO_4$	Vol.-Gew.	Proc. $(NH_4)_2SO_4$
1·0057	1	1·1724	30
1·0287	5	1·2004	35
1·0575	10	1·2284	40
1·0862	15	1·2583	45
1·1149	20	1·2890	50
1·1439	25		

(193)

Beim Mischen von 75 Thln. Salz mit 100 Thln. Wasser von 13·2° sinkt die Temperatur auf 6·8° (194). Die specifische Wärme einer Lösung von 1 Mol. Salz bei 18° in

	30 Mol. Wasser,	in 50 Mol.,	in 100 Mol.,	in 200 Mol.
beträgt	0·820	0·871	0·924	0·959

Bei der Auflösung von 1 Mol. Salz in 400 Mol. Wasser von 18° beträgt die Wärmetönung nach THOMSEN —2·37 Cal.

Das Salz findet meistens in der Alaunfabrikation und als Dungsalz in der Landwirthschaft Verwendung.

Dreiviertel gesättigtes Salz, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ (195), scheidet sich auf Zusatz der berechneten Menge Säure zur Lösung des neutralen Salzes beim Abdunsten in dünnen, luftbeständigen Tafeln ab, die mit dem entsprechenden Kalisalz isomorph sind (196).

Halbgesättigtes oder doppelt schwefelsaures Ammonium, NH_4HSO_4, krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in heisser, concentrirter Schwefelsäure in Form langer, rhombischer, wenig zerfliesslicher Prismen; nach SCHIFF scheidet es sich als körnige Masse von 1·787 spec. Gew. aus (197). Es löst sich in 1 Thl. kaltem Wasser. Es kann auch durch Erhitzen des neutralen Salzes bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhalten werden. Bei stärkerem Erhitzen des neutralen Salzes entstehen Salze von der Zusammensetzung $(NH_4)_2H_4(SO_4)_3$ und $(NH_4)_4H_2(SO_4)_3$ (198).

Achtfach schwefelsaures Ammonium, $(NH_4)_2O \cdot 8SO_3$ (199), entsteht beim Zusammenbringen von Schwefelsäureanhydrid und getrocknetem Ammonsulfat in zugeschmolzenen, knieförmig gebogenen Röhren. Schon bei 100° löst sich das Salz in überschüssigem Anhydrid auf und hinterbleibt beim vorsichtigen Abdestilliren des letzteren bei möglichst geringer Erhitzung (etwa 60°). Bei stärkerem Erhitzen entsteht aus dem Oktosulfat

Das Pyroschwefelsaure Ammonium, $(NH_4)_2S_2O_7$ (200), welches auch direkt beim Uebergiessen des normalen Sulfates mit Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur und Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Wasserbade sich

Digitized by Google

als eine amorphe Masse bildet. Dieselbe schmilzt unzersetzt und erstarrt strahlig krystallinisch beim Erkalten. An der Luft zerfliesst das Salz und es scheidet sich dann Hydrosulfat in Krystallen aus.

Das dithionsaure oder unterschwefelsaure Ammonium, $(NH_4)_2S_2O_6$, entsteht durch Umsetzung von unterschwefelsaurem Barium mit Ammoniumsulfat. In 0·79 Thln. Wasser von 16° ist es löslich, unlöslich in Weingeist. Seine wässrige Lösung erleidet beim Kochen keine Zersetzung. Das trockne Salz geht beim Erwärmen zunächst in schweflige Säure und neutrales Sulfat über, welches letztere sich dann beim stärkeren Erhitzen weiter zersetzt (201). Mit Chlorammonium bildet es eine Doppelverbindung, $(NH_4)_3S_2O_6HCl$, welche in rhombischen Prismen krystallisirt (202). Nach Fock und Klüss krystallisirt das dithionsaure Salz mit $\frac{1}{2}H_2O$ in monoklinen Nadeln und löst sich in 0·56 Thln. Wasser von 19° (211).

Schwefligsaures Ammonium, $(NH_4)_2SO_3$. Es wird aus stark ammoniakalischer oder schwach saurer Lösung durch Fällen mit absolutem Alkohol erhalten, oder durch Einleiten von Ammoniak und feuchter schwefliger Säure in absoluten Alkohol (203). Es krystallisirt in monoklinen Tafeln, die sich langsam in 1 Thl. Wasser von 12° unter Wärmeabsorption lösen. Es zerfliesst nicht an der Luft, geht aber in ihr allmählich in Sulfat über (204). Seine wässrige Lösung verliert beim Kochen Ammoniak. Es schmeckt sehr unangenehm und reagirt stark alkalisch. Sättigt man die Lösung des Salzes mit schwefliger Säure und lässt sie dann im Vacuum verdunsten, so scheidet sich das

Saure schwefligsaure Ammonium, NH_4HSO_3, in rhombischen Krystallen aus. Dieselben sind an der Luft sehr zerfliesslich, verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure und scheiden am Licht Schwefel aus.

Erhitzt man eine gesättigte Bisulfitlösung im zugeschmolzenen Rohre, so tritt erst bei 150° Zersetzung in Schwefel, Schwefelsäure, Ammonsulfat und Wasser ein (205).

Durch Einleiten von schwefliger Säure in concentrirtes Ammoniakwasser bis zum Verschwinden des Geruches und Vermischen mit absolutem Alkohol erhielt Muspratt (206) eine glänzende, weisse Masse von Krystallen, denen er die Formel eines basischen Salzes $(6NH_3 2SO_2 5H_2O)$ zuertheilt. Marignac konnte dieses Salz nicht beobachten.

Pyroschwefligsaures Ammonium, $(NH_4)_2S_2O_5$, entsteht beim Erhitzen von Ammoniumsulfit als ein seidenglänzendes Sublimat neben Ammoniak und Wasser.

Am besten stellt man es dar (207), wenn man in concentrirte Ammoniakflüssigkeit unter Abkühlen so lange schweflige Säure leitet, bis die den pyroschwefligsauren Salzen eigenthümliche Gelbfärbung auftritt.

Beim Verdunsten einer solchen Lösung im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure scheiden sich grosse, prismatische Krystalle des rhombischen Systems ab, die sehr leicht zerfliessen und an der Luft sofort schweflige Säure abgeben. Das Salz, welches neutrale Reaction zeigt, ist auch in Alkohol leicht löslich. Es ist dem entsprechenden Kaliumsalz nicht isomorph (208).

Unterschwefligsaures oder thioschwefelsaures Ammonium, $(NH_4)_2S_2O_3$. Es wird in krystallinischen Schuppen als Nebenprodukt bei der Darstellung des Paranitranilin gewonnen (209). Durch Umsetzung von unterschwefligsaurem Calcium mit kohlensaurem Ammon und Verdunsten der Lösung erhält man es nach Rammelsberg (210) in Nadeln oder rhombischen Tafeln,

Digitized by Google

die an der Luft leicht zerfliessen und nach der Formel $3(NH_4)_2S_2O_3 + (H_2O)_x$ zusammengesetzt sind. FOCK und KLÜSS (211) stellten es dar durch Behandeln von Mehrfach-Schwefelammonium mit schwefliger Säure und Eindampfen der Lösung bei gelinder Wärme. Bei darauf folgendem Verdunsten über Schwefelsäure schied sich das Salz in glänzenden, tafel- oder schwertförmigen Krystallen aus, die monosymmetrisch, luftbeständig, nach sorgfältigem Trocknen zwischen Fliesspapier nicht zerfliesslich sind und der Zusammensetzung eines wasserfreien Thiosulfats von der Formel $(NH_4)_2S_2O_3$ entsprechen.

Die Ammoniumsalze der Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure sind in ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten den betreffenden Kaliumsalzen analog, nur sind sie leichter zersetzlich als diese. Trithionsaures Ammoniak wurde bei der Einwirkung von Mangansulfid oder Phosphorsulfit auf Ammonsulfat erhalten (212), jedenfalls durch Zerfall des bei der Reaction gebildeten unterschwefligsauren Ammons, $2(NH_4)_2S_2O_3 = (NH_4)_2S + (NH_4)_2S_3O_6$. Auch beim Einleiten von Ammoniak in abgekühltes Chlorthionyl und Zersetzen des Reactionsproduktes mit Wasser entsteht neben Schwefel und Schwefelstickstoff tetrathionsaures und trithionsaures Ammonium (212a). Die Existenz reiner krystallisirter Pentathionate hat V. LEWES (213) dargethan. Doch konnten seine Versuche weder von SPRING (213a) noch von CURTIUS (213b) bestätigt werden.

Amidosulfosaures Ammonium, $NH_2SO_3NH_4$. Bildet grosse zerfliessliche Tafeln, die bei 125° ohne Zersetzung schmelzen (310).

Imidosulfonsaures Ammonium, $NH(SO_3NH_4)_2$.

Bildet sich bei Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Chlorsulfonsäure. Es ist identisch mit dem aus trocknem Ammoniak und Schwefelsäureanhydrid dargestellten Parasulfatammon genannten Körper (311). Es schiesst in farblosen, monosymmetrischen Prismen an, welche dem Kalisalze isomorph sind (312).

Dinitrososchwefelsaures (314) oder stickoxydschwefligsaures Ammon (313) oder nitrosohydroxylaminmonosulfonsaures Ammonium,

$$ON - N \begin{matrix} ONH_4 \\ \searrow SO_3NH_4 \end{matrix}.$$

Das Salz scheidet sich aus einer concentrirten ammoniakhaltigen Lösung von schwefligsaurem Ammonium in gut ausgebildeten Krystallen ab, die sich beim Erhitzen unter Explosion in schwefelsaures Salz und Stickoxydul zersetzen. Säuren und Metallsalze bewirken denselben Zerfall. In Wasser ist es löslich (315, 316).

Selensaures Ammonium. Ein neutrales Salz, $(NH_4)_2SeO_4$, erhielt TOPSOË (214) in monoklinen Krystallformen mit dem spec. Gew. 2·162—2·192. LANG beschreibt ein rhombisches Salz der gleichen Zusammensetzung, welches dem entsprechenden Sulfate isomorph ist (214a).

Saures selensaures Ammonium, NH_4HSeO_4. Scheidet sich beim Uebersättigen von Ammoniakflüssigkeit mit wässriger Selensäure in grossen rhombischen Krystallen ab, welche dem Ammoniumbisulfat isomorph sind (216). Es entsteht neben Ammoniak beim Erhitzen von selensaurem Ammon. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Wasser, selenige Säure, Selen und Stickstoff (217). Das Salz ist zerfliesslich; sein spec. Gew. beträgt 2·162.

Selenigsaures Ammonium, $(NH_4)_2SeO_3$. Erhält man beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Auflösung von seleniger Säure in Alkohol oder durch Auflösen von seleniger Säure in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, wobei man starke Temperaturerhöhung vermeiden muss, damit nicht die Säure zu Selen reducirt wird. Es krystallisirt in vierseitigen Säulen, die an der Luft zerfliessen

Digitized by Google

(218). Verdunstet eine wässrige Lösung des Salzes an der Luft, so entweicht Ammoniak und es bildet sich

Saures selenigsaures Ammonium, NH_4HSeO_3, in luftbeständigen Nadeln.

Ein vierfach saures selensaures Ammonium sublimirt beim Erhitzen des neutralen Salzes, welches hierbei noch in Wasser, Stickstoff und geschmolzenes Selen zerfällt. Es bildet sich nach BERZELIUS auch beim Abdampfen einer Lösung des Biselenits in der Wärme oder durch Hinzufügen von Säure zu jener Lösung. Es ist nicht krystallisirt erhalten worden und zerfliesst an der Luft. Durch Sättigen einer wässrigen Lösung von seleniger Säure mit Ammoniak erhielt NILSON (215) zerfliessliche Prismen der Zusammensetzung $2SeO_3(NH_4)_2 + SeO_3H_2$.

Selenosaminsaures Ammonium, $NH_2SeO_2NH_4$ (317).

Das Salz scheidet sich beim Einleiten trocknen Ammoniaks in eine absolut alkoholische Lösung von seleniger Säure in kleinen Krystallen aus, die zerfliesslich sind und sich leicht unter Ammoniakverlust zersetzen. Beim Behandeln mit Wasser oder Kochen mit Alkohol bildet sich

Saures selenosaminsaures Ammonium, $(NH_4)H(SeO_2NH_2)_2$ (317).

Dasselbe krystallisirt in langen, luftbeständigen Prismen. Durch schweflige Säure und Zinnchlorür wird es ebenso wie das neutrale Salz unter Abscheidung von Selen reducirt, durch Chlor oxydirt. Säuren wirken in der Kälte nicht ein. Platinchlorid fällt aus ihm 81·6 ℔, aus dem neutralen Salz 87·94 ℔ des gesammten Ammoniaks.

Salpetersaures Ammonium, NH_4NO_3. Das salpetersaure Ammonium ist in der Natur ziemlich verbreitet, wenn es auch stets nur in geringen Mengen auftritt. Ferner kommt es in den meteorischen Niederschlägen, im Quell- und Flusswasser vor. Es findet sich überall dort, wo Verwesung organischer Substanzen stattfindet und bildet sich hierbei auch durch Oxydation des bei der Verwesung auftretenden Ammoniaks. Bei der Oxydation des Ammoniaks mittelst Ozon (219) entsteht es nach der Gleichung $2NH_3 + 4O_3 = NO_3NH_4 + H_2O + 4O_2$. Bei der Einwirkung von Phosphor auf feuchte Luft (220) tritt es neben Ozon und Wasserstoffsuperoxyd auf.

Zu seiner Darstellung neutralisirt man verdünnte Salpetersäure mit Ammoniakflüssigkeit und engt bis zur beginnenden Krystallisation durch Abdampfen ein.

Das Salz bildet sechsseitige, rhombische Säulen, welche dem Kalisalpeter isomorph sind, an der Luft aber sehr leicht zerfliessen. Es löst sich nach HARRIS (221) 1 Thl. Salz in 0·54 Thln. Wasser von 10°, im heissen Wasser ist es bedeutend löslicher. Von 66·8 proc. Alkohol bedarf 1 Thl. Salz 2·29 Thle. bei 25° zu seiner Lösung. Nach GERLACH betragen die Volumengewichte wässriger Lösungen bei verschiedenem Procentgehalt bei einer Temperatur von 17·5°:

Vol.-Gew.	Proc. Geh.	Vol.-Gew.	Proc. Geh.	Vol.-Gew.	Proc. Geh.	Vol.-Gew.	Proc. Geh.
1·0000	0	1·0860	20	1·1790	40	1·2835	60
1·0425	10	1·1310	30	1·2300	50		

Eine Lösung, die in 100 Thln. Wasser 10 Thle. Salz enthält, siedet bei 101°, die 10·9 Thle. Salz enthält bei 109°, die 2084 Thle. Salz enthält, bei 164°. Nach THOMSON beträgt die Wärmetönung bei Lösung von 1 Mol. Salz in 200 Mol. Wasser von 18° —6·32 Cal. Die Temperatur sinkt bei der Mischung von 60 Thln. Salz mit 100 Thln. Wasser von 13·6° um 27·2°; Salz und Wasser von 10° zu gleichen Theilen zusammengebracht, bewirken eine Erniedrigung der Temperatur bis zu —15·5°. Ein Gemenge von 100 Thln. Schnee mit 45 Thln. Salz hat eine Temperatur von —16·75° (223). Reibt man Ammonnitrat mit Salzen

Digitized by Google

von nahezu gleicher Bildungswärme zusammen, z. B. mit phosphorsaurem Natron, Glaubersalz oder Soda, so kann man Kältetemperaturen von —18°, —20° und —25° erzielen (224). Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt nach SCHIFF 1·701, nach KOPP 1·707. Die Bildungswärmen des Salzes betragen

a) aus fester Säure und gasförmiger Basis $NO_3H + NH_3 = + 34$ C.
b) aus Säure und Basis, beide gasförmig $NO_3H + NH_3 = + 41·9$ C.
c) aus Säureanhydrid, Wasser, Basis, alles gasf. $N_2O_5 + H_2O + 2NH_3 = + 94·2$ C.
d) aus den gasförmigen Elementen $O_3 + H_4 + N_2 = + 87·9$ C.

Nach BERTHELOT (225) schmilzt das Ammoniumnitrat bei 152° und beginnt sich bei 210° zu zersetzen. Bei vorsichtigem Erhitzen gelingt es, das Salz zu sublimiren. Nach VELEV (226) schmilzt es bei 159° und beginnt bei 186° in Stickstoffoxydul und Wasser zu zerfallen, während eine geringfügige Dissociation in Salpetersäure und Ammoniak stattfindet. Bei raschem Erhitzen auf hohe Temperaturen verpufft es unter Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Stickstoff. In geschmolzenem Zustande oxydirt es die meisten Metalle. Das Salz hat einen bitteren, unangenehmen Geschmack. Es wird in der Pharmacie und auch in der Sprengtechnik verwandt.

Das salpetersaure Ammon verbindet sich noch mit Salpetersäure zu übersaurem Salze (227). Die Verbindung $NO_3NH_42NO_3H$ bildet bei 18° schmelzende Krystalle, die, einmal geschmolzen, noch bei +5° flüssig bleiben. Diese Flüssigkeit ist der Salpetersäure ähnlich, raucht aber nicht an der Luft. Sie löst noch Ammoniumnitrat auf und erstarrt bei + 4° zu Krystallnadeln, die die Zusammensetzung $NO_3NH_4NO_3H$ zeigen.

Beide Verbindungen kann man auch erhalten, wenn man Ammonnitrat in eine Atmosphäre von rauchender Salpetersäure bringt, deren Dämpfe es absorbirt.

Auch Ammoniakgas wird von festem salpetersaurem Ammonium energisch verschluckt, wobei sich das feste Salz verflüssigt. Diese Flüssigkeit erstarrt nicht in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz. Bei —10° stellt sie eine Verbindung von 1 Aequ. Salz und 2 Aequ. Ammoniak dar und hat eine Dichte von 1·05, erst oberhalb 25° giebt sie Ammoniak ab und geht in eine feste Verbindung der Formel $NH_4NO_3NH_3$ über, welche sich krystallinisch ausscheidet. Bei 80° hinterbleibt nur reines Ammoniumnitrat. Nach E. DIVERS (228) und F. M. RAOULT (229) absorbiren 100 Grm. trockenes Ammoniumnitrat bei 760 Millim Druck an Ammoniak bei:

Temperatur Grade	Absorb. Ammoniak in Grammen	Aggregatzustand
— 10	42·50	flüssig
0	35·00	,,
+ 12	33·00	,,
18	21·50	,,
28	23·25	fest
29	20·90	,,
30·5	17·50	,,
40·5	6·00	,,
79	0·50	,,

Eine wässrige Ammonnitratlösung absorbirt mehr Ammoniak als Wasser.

Salpetrigsaures Ammonium, NH_4NO_2. Das Ammoniumnitrit kommt in geringen Mengen in der atmosphärischen Luft vor. Es bildet sich wie das

Digitized by Google

Nitrat bei zahlreichen Oxydationen stickstoffhaltiger Körper. Nach SCHÖNBEIN tritt es bei jeder Verbrennung auf, so bei der von Holzkohlen, Holz, Leuchtgas etc. (234) und soll sich auch beim Verdunsten von Wasser an der Luft bilden (230). Diese Ansicht wird von A. v. LÖSEKE u. A. (231) gestützt, von BOHLIG (232), CARIUS u. A. (233) als irrig widerlegt.

Es entsteht ferner bei Einwirkung des elektrischen Funkens auf feuchte Luft.

Man stellt es entweder durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit salpetriger Säure dar oder besser durch Zersetzen von Silber- oder Bleinitrat mit Chlorammonium.

Beim Verdunsten der vom Chlormetall abfiltrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt es als farbloses, undeutlich-krystallinisches Salz, welches an der Luft rasch zerfliesst (236).

Man kann es auch durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Stickoxyd und Sauerstoff neben freiem Stickstoff erhalten (235).

Die Bildungswärme aus $N_2O_3 + H_2O + 2NH_3$ (alles gasförmig) beträgt $+ 67{\cdot}4$ Cal., diejenige aus den gasförmigen Elementen $O_2 + H_4 + N_2 = 64{\cdot}80$ Cal. Beim Erhitzen zersetzt sich das trockene Salz nach BERZELIUS in Wasser, Stickoxydul und Ammoniak. Erwärmt man seine wässrige Lösung, so zerfällt sie in Wasser und Stickstoff (237) (vergl. auch Darstellung des Stickstoffs pag. 251). Nur sehr verdünnte Lösungen des Salzes können unzersetzt im Wasserbade eingeengt werden (238). Das Salz verpufft bei raschem Erhitzen bei 60—70° oder durch Schlag mit explosionsartigem Knalle.

Orthophosphorsaures Ammonium. Versetzt man die freie Säure mit Ammoniakflüssigkeit und kocht die wässrige Lösung ein, so hinterbleibt stets das einbasische Salz $NH_4H_2PO_4$. Dasselbe krystallisirt tetragonal, isomorph dem entsprechenden Kalisalze. Es ist schwerer in Wasser löslich, als die beiden andern Phosphate. Sein specifisches Gewicht beträgt nach H. SCHIFF 1·758, nach H. SCHRÖDER 1·779 (240a). Es kann auch aus dem zweibasischen Salze durch Kochen der Lösung desselben erhalten werden. Bestimmungen der optischen Constanten der Krystalle sind von TOPSOË und CHRISTIANSEN ausgeführt (239a). Lässt man eine überschüssiges Ammoniak enthaltende Phosphatlösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheidet sich das zweibasische Orthophosphat, $(NH_4)_2HPO_4$, in grossen, wasserhellen Krystallen des monoklinen Systems aus, welche nach H. SCHIFF (240) ein spec. Gew. von 1·619, nach BUIGNET (241) von 1·678 besitzen. Das Salz verwittert an feuchter Luft unter Ammoniakabgabe. Es kann auch durch Trocknen des neutralen Salzes erhalten werden. Es ist unlöslich in Weingeist, löslich in 4 Thln. kalten Wassers; beim Kochen verliert seine Lösung die Hälfte des Ammoniaks. Es reagirt alkalisch. Es kommt auch natürlich in Guanolagern vor (242).

Versetzt man eine concentrirte Lösung letzteren Salzes mit höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so erstarrt das ganze zu einem Krystallbrei des dreibasischen Ammonphosphates, $(NH_4)_3PO_4$, das sich nur aus stark ammoniakalischem Wasser umkrystallisiren lässt, beim Kochen mit reinem Wasser aber zwei Drittel seines Ammoniakgehaltes abgiebt und in einbasisches Salz übergeht (243). An trockner Luft ist es ziemlich haltbar und geht beim Trocknen erst allmählich in zweibasisches Salz über. Nach KRAUT krystallisirt es mit 3 Mol. H_2O. In Wasser ist es schwer löslich.

Beim Verdunsten der Phosphatlösung in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk erhielt F. SESTINI (244) ein Salz $PO_4(NH_3)_4 + 5H_2O$.

Beim Glühen gehen alle drei Ortophosphate unter Ammoniakabgabe in Metaphosphorsäure über.

Digitized by Google

Die beiden sauren Phosphate, $(NH_4)_2HPO_4$ und $NH_4H_2PO_4$, sind neuerdings Handelsprodukte geworden und werden aus Superphosphat nach LAGRANGE dargestellt.

Pyrophosphorsaures Ammonium. Das neutrale Salz, $(NH_4)_4P_2O_7$, scheidet sich in alkalisch reagirenden Krystallblättchen aus, wenn man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Pyrophosphorsäure bis zur eintretenden Trübung mit Alkohol versetzt und dann 24 Stunden absitzen lässt. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich. Erwärmt man ihre Lösung mit Ammoniak, so entsteht orthophosphorsaures Salz (245). Beim Kochen der wässrigen Lösung geht das neutrale Salz in das saure pyrophosphorsaure Ammonium, $(NH_4)_2H_2P_2O_7$, über. Letzteres wird auch aus einer Auflösung des neutralen Salzes in Essigsäure durch Alkohol als dicker Syrup ausgefällt, welcher sich rasch in perlmutterglänzende Blättchen verwandelt, die durch Waschen mit Weingeist, in dem sie unlöslich sind, leicht von dem essigsauren Salze befreit werden können. Die wässrige Lösung der Salze reagirt sauer (245).

Metaphosphorsaures Ammonium, NH_4PO_3. Das Monometaphosphorsauresalz bildet sich bei anhaltendem Erhitzen des Salzes der Dimetaphosphorsäure auf 200—250°, ohne dass hierbei ein Gewichtsverlust eintritt (246). Es ist unlöslich, verändert sich selbst bei 300° nicht und schmilzt bei Glühhitze, wobei es nur einen Theil seines Ammoniaks verliert. Das dimetaphosphorsaure Ammonium, $(NH_4PO_3)_2$, erhält man durch Zersetzen des entsprechenden Kupferoxydsalzes mittelst ammoniakhaltigen Schwefelammoniums. Auf Zusatz von Alkohol zu der concentrirten Lösung fällt es in monoklinen, säulenförmigen Krystallen aus, die sich in 1·15 Thln. Wasser lösen. Ein Salz der Hexametaphosphorsäure ist nur in Lösung bekannt.

Monoammoniumphosphit, $PO_3(NH_4)H_2$.

L. AMAT (249) stellte das einbasische Salz durch Sättigen phosphoriger Säure mit dem gleichen Aequivalent Ammoniak dar, durch Erhitzen des Diammoniumphosphits auf 100° oder Verweilen des letzteren im trockenen Vacuums. Es krystallisirt in prächtigen monoklinen Prismen, die zerfliesslich sind. 1 Thl. Wasser löst bei 0° 1·71 Thle. Salz, bei 14°·5 1·9 Thle., bei 31° 2·60 Thl. Das Salz schmilzt bei 123° und verliert bei 145° die Hälfte seines Ammoniaks. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt es langsam, bei 80—100° rasch Ammoniak und geht in Diammoniumphosphit, $(NH_4)_2HPO_3$, über.

Diammoniumphosphit, $(NH_4)_2HPO_3$. Das zweibasische Salz scheidet sich beim Uebersättigen wässriger phosphoriger Säure mit Ammoniak in grossen, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen aus, welche sehr zerfliesslich sind (247) und schon beim Verdunsten ihrer Lösung in der Wärme Ammoniak abgeben, wobei zunächst das einbasische Salz, $(NH_4)H_2PO_3$, gebildet wird. Weiterhin geht das Salz dann unter fortwährendem Ammoniak- und Wasserverlust (248) in phosphorige Säure über, die schliesslich in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt. Das zweibasische Salz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Man erhält das Salz durch Zersetzung von unterphosphorigsaurem Barium mit Ammoniumsulfat (250), Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alkohol, in dem dieses Salz sehr leicht löslich ist. Es bildet hexagonale, grosse Blätter, die weniger zerfliesslich als das entsprechende Kaliumsalz sind, bei 200° unverändert schmelzen und sich bei 240° unter Entwicklung von Ammoniak (251), Wasser und selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzen.

Unterphosphorsaures Ammonium. Das neutrale Salz, $(NH_4)_2PO_3\frac{1}{2}H_2O$,

Digitized by Google

bildet sich aus der entsprechenden Säure und Ammoniakflüssigkeit in quadratischen Säulen, die rasch verwittern. Hierbei verlieren sie Ammoniak und gehen in ein saures Salz, NH_4HPO_3, über, welches auch aus einer mit Ammoniak übersättigten Unterphosphorsäurelösung, die bis zum Aufhören des Ammoniakverlustes gekocht wurde, in dem entsprechenden Kalisalze isomorphen Formen auskrystallisirt (252).

Auch ein Monoammoniumsubphosphat, $NH_4H_3(P_2O_6)$, ist in krystallinischen Körnern erhalten worden (252a).

Imidodiphosphorsaures Ammonium, $NH_4O \cdot PO\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}PO \cdot ONH_4$. Bildet sich aus P_2O_5 und NH_3 bei 0° (318).

Diimidodiphosphorsaures Ammonium, $NH_4O \cdot PO\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}PO \cdot ONH_4$. Strahlig krystallinische Masse. Aus Säure und Ammoniak erhalten (319).

Diimidodiphosphormonaminsaures Ammonium, $NH_4OPO\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}PONH_2$. Weisse, unlösliche Masse. Entsteht durch Zersetzen von kohlensaurem Ammonium durch die Säure (320).

Pyrophosphornitrolsaures Ammonium, $P_2O_3\begin{matrix}ONH_4\\N\end{matrix}$ (?). Bildet sich beim Erhitzen der freien Diimidodiphosphormonaminsäure unter Ammoniakabspaltung (321).

Tetraphosphordiaminsaures Ammonium, $P_4O_7\begin{matrix}(NH_2)_2\\OH\\(ONH_4)_2\end{matrix}$ (322).

Tetraphosphortetraminsaures Ammonium, $P_4O_7\begin{matrix}OH\\ONH_4\\(NH_2)_4\end{matrix}$ (322).

Tetraphosphorpentazotsaures Ammonium, $P_4O_7\begin{matrix}(NH_2)_4\\N \cdot NH_4\end{matrix}$ (322).

Sulfo- oder Thiophosphorsaures Ammonium, $PS(ONH_4)_3$. Das Salz bildet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösungen von Sulfophosphortriamid und des dithiophosphorsauren Ammoniums auf 90°, beim Eintragen von Phosphorpentasulfid oder Phosphorsulfochlorid in verdünntes Ammoniak. Es zersetzt sich sowohl in der Wärme als im Vacuum (323, 324).

Dithiophosphorsaures Ammonium, $PS_2O_2(NH_4)_3 \cdot 2H_2O$. Entsteht beim Versetzen von Ammoniak mit Schwefelphosphor. Es scheidet sich in farblosen, in Alkohol unlöslichen Nädelchen ab (324).

Die Ammoniumsalze der Sulfoarsensäure und Sulfoarsenigensäure, welche auch als Verbindungen der betreffenden Arsensulfide mit Schwefelammonium aufgefasst werden können, sind weiter unten behandelt.

Arsenigsaures Ammonium. Löst man arsenige Säure in Ammoniakflüssigkeit bei 70—80°, so scheidet sich das normale Salz, NH_4AsO_2, beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen aus, welche sich leicht unter Ammoniakabgabe und Zurücklassung von arseniger Säure zersetzen (253). Lässt man auf arsenige Säure concentrirte Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so bilden sich kleine Krystalle der Zusammensetzung $(NH_4)_4As_2O_5$ (254). Dieselben sind in Alkohol und Aether unlöslich und geben an der Luft rasch alles Ammoniak ab (255).

Arsensaures Ammonium. Das zweibasische Salz, $(NH_4)_2HAsO_4$, krystallisirt aus einer concentrirten Arsensäurelösung auf Zusatz concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Fügt man zur Lösung des Salzes noch dieselbe Menge Arsensäure, welche das Salz bereits enthält, so bildet sich das einbasische Salz $(NH_4)H_2AsO_4$. Dasselbe entsteht auch direkt aus dem zweibasischen Salz, indem dieses beim Liegen an der Luft Ammoniak abdunstet, ohne dass Wasser entweicht. Beim Vermischen der concentrirten Lösungen beider Salze

Digitized by Google

mit Ammoniak entsteht das dreibasische Salz, $(NH_4)_3AsO_4$, welches das am schwersten lösliche ist und sich in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet. Das specifische Gewicht von $NH_4H_2AsO_4$ ist 2·307 (240a).

Die Ammoniumarsenate sind selbst bei 450° noch beständig (255a).

Borsaures Ammonium. Es ist eine grosse Anzahl von Borsäuresalzen des Ammoniums beschrieben worden, deren Existenz von RAMMELSBERG angezweifelt wird und die von ATTERBERG (256) auf zwei Salze, ein Diborat der Formel $(NH_4)_2O\,2B_2O_3 + 4H_2O$ und ein Pentaborat der Formel $(NH_4)_2O\,5B_2O_3 + 8H_2O$ zurückgeführt werden, von denen sich das letztere besondere leicht bildet.

Das tetraborsaure Ammonium (257), $(NH_4)_2B_4O_7 + 4H_2O$, scheidet sich beim langsamen Abkühlen einer Auflösung von Borsäure in warmem, wässrigem Ammoniak in tetragonalen Pyramiden ab, welche meist trübe sind, stark nach Ammoniak riechen und allmählich in das saure Borat $(NH_4)_2B_{10}O_{16} + 8H_2O$ übergehen. Das Salz löst sich in 12 Thln. kalten Wassers. Seine Lösung giebt beim Erwärmen Ammoniak ab.

Das dekaborsaure Ammonium $(NH_4)_2B_{10}O_{16} + 8H_2O$ (258). Es entsteht beim Verdampfen der Lösung des tetraborsauren Salzes in der Wärme, oder beim Kochen einer Lösung von Borsäure in Ammoniak, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Es krystallisirt in wasserhellen, luftbeständigen Krystallen des rhombischen Systems, welche in der Hitze schmelzen, aber selbst beim Glühen nicht alles Ammoniak abgeben (260). Es löst sich 1 Thl. Salz in 8 Thln. kalten Wassers. Die Lösung verliert beim Kochen Ammoniak. Es reagirt alkalisch (259). Manche ziehen für das Salz die Formel $(NH_4)_2B_8O_{13} + 6H_2O$ vor.

Ein anderes borsaures Ammoniumsalz, für welches BECHI (261) die Formel $(NH_4)_2B_8O_{13} + 4H_2O$ aufstellte, wurde an den Kratern der Borsäurelagunen gefunden und Larderellit benannt. Aus seiner Lösung in heissem Wasser krystallisirt ein Salz von der Formel $(NH_4)_2B_{12}O_{19} + 9H_2O$. An borsauren Ammoniumsalzen wurden noch nachstehende mit folgender Zusammensetzung gefunden:

$(NH_3)_4B_2O_3 + 4H_2O$ (262),
$(NH_3)_3 2B_2O_3 + 3H_2O$ (263),
$(NH_3)_2 2B_2O_3 + 6H_2O$,
$(NH_3)_4 5B_2O_3 + 7H_2O$ (264),
$(NH_3)_2 4B_2O_3 + 10H_2O$ (265).

Fluorborammonium, NH_4BFl_4.

Das Salz bleibt beim Eindampfen einer Lösung von Borsäure und Fluorammonium zurück und kann durch Sublimation von überschüssiger Borsäure befreit werden. Das Sublimat ist weiss, nicht krystallinisch. Aus wässriger Lösung scheidet sich das Salz in kleinen sechsseitigen Säulen aus. Es löst sich auch leicht in Weingeist. Es reagirt sauer, wird durch Ammoniak und Abdampfen nicht verändert; seine wässrige Lösung greift Glas nicht an. [BERZELIUS (325)].

Fluorbor vereinigt sich mit 2 und 3 Molekülen Ammoniak zu den Verbindungen $BFl_3 2NH_3$ und $BFl_3 NH_3$, welche farblose Flüssigkeiten darstellen und beim Stehen an der Luft, rascher durch Erhitzen in die Verbindung $BFl_3 3NH_3$ übergehen. Letztere bildet sich auch direkt aus gleichen Mengen Fluorbor und Ammoniak. Sie ist ein weisser Körper, der in verschlossenen Gefässen unverändert sublimirt, bei Gegenwart von Feuchtigkeit sich in Fluorammonium und borsaures Ammonium zersetzt [DAVY (326)].

Kohlensaures Ammonium (282). Man unterscheidet jetzt 3 Salze, welche alle aus dem käuflichen kohlensauren Ammoniak rein erhalten werden können: Das neutrale Carbonat, $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$, das halbsaure Salz, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 + H_2O$, und das saure Salz oder Bicarbonat, NH_4HCO_3.

Digitized by Google

Das kohlensaure Ammon findet sich in Fabriken, wo thierische Substanzen, wie Horn, Leder, Klauen, der trocknen Destillation unterworfen werden, in Kühlröhren und andern Condensationsräumen in braunen Krusten abgesetzt, welche Hirschhornsalz heissen und meist noch von einer concentrirten Lösung des Salzes, dem Hirschhorngeist, begleitet sind.

Da beide nur sehr schwer gereinigt werden können, stellt man das Salz vortheilhafter durch Sublimation eines innigen Gemisches von Ammonsulfat und kohlensaurem Kalk dar. Das hierbei entstehende Calciumsulfat bleibt in den eisernen Blasen, in welchen die Sublimation meist vorgenommen wird, zurück, während die entweichenden, aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasser bestehenden Dämpfe zur Verdichtung in durch Luft oder Wasser gekühlte Bleikammern geleitet werden, woselbst sie sich, zu krystallinischen Salzkrusten vereinigt, absetzen. Zur weiteren Reinigung werden diese einer nochmaligen Sublimation unterworfen und stellen dann eine blendend weisse, stark ammoniakalisch riechende krystallinische Masse dar.

Nach DIVERS (266) besteht das rohe erste Hirschhornsalz aus reinem carbaminsauren Ammonium oder reinem neutralen Ammoniumcarbonat. Oft ist dasselbe noch nicht gänzlich von Theerölen befreit und kommt dann im Handel, besonders in Apotheken, unter dem Namen *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* zum Verkauf. Die nach dem Umsublimiren erhaltene reine Handelswaare, das Hirschhornsalz oder *sal volatile*, stellt ein Gemenge von saurem kohlensaurem Ammon und carbaminsaurem Ammon (s. d. Hdb. unter Harnstoff) dar. Das früher im Handel befindliche Salz enthielt 25% Ammoniak und 52% Kohlensäure, stellte also etwa eine Verbindung $2NH_4HCO_3NH_4NH_2CO_2$ vor (28·81% NH_3, 55·96% CO_2). Dasselbe wurde beim Erhitzen rasch flüssig und löste sich in 4 Thln. Wasser von 13°, in 2 Thln. Wasser von 49°. Ein an Ammoniak reicheres Produkt von etwa 30% NH_3 Gehalt kommt unter dem Namen »HILL-sche Waare« mitunter zum Verkauf. Auch reines Bicarbonat kommt als käufliches Salz in den Handel, ist aber wenig beliebt (267). Die gebräuchlichste Handelswaare ist das von DIVERS im Jahre 1870 untersuchte Salz, welches der Formel $NH_4HCO_3NH_2CO_2ONH_4$ entspricht, also etwa 32·5% NH_3, 56% CO_2 und 11·5% H_2O enthält (268). Dieses Salz bleibt beim Erwärmen fest (266). An der Luft verwittert es und geht hierbei ebenso wie beim Behandeln mit wenig Wasser in saures kohlensaures Salz über, während es durch concentrirte Ammoniakflüssigkeit in carbaminsaures Ammonium verwandelt wird. Beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 130° bildet es theilweise Harnstoff. Es löst sich unter bedeutender Abkühlung in 4 Thln. Wasser von 15° und in 1½ Thln. Wasser von 65°. Seine Lösung entwickelt bei 75° Kohlensäure, bei 85° bereits auch Ammoniak, während bei 100° alles Salz verflüchtigt ist. LUNGE und SMITH (269) bestimmten Volumgewicht und Gehalt der Lösungen von Ammoncarbonat, welches 31·3% NH_3, 56·6% CO_2 und 12·1% H_2O enthielt, bei 15°:

Vol.-Gew.	Proc. Ammoncarbonat	Vol.-Gew.	Proc. Ammoncarbonat	Vol.-Gew.	Proc. Ammoncarbonat	Vol.-Gew.	Proc. Ammoncarbonat
1·005	1·66	1·045	13·36	1·080	23·78	1·115	35·08
1·010	3·18	1·050	14·83	1·085	25·31	1·120	36·88
1·015	4·60	1·055	16·16	1·090	26·82	1·125	38·71
1·020	6·04	1·060	17·70	1·095	28·33	1·130	40·34
1·025	7·49	1·065	19·18	1·100	29·33	1·135	42·20
1·030	8·93	1·070	20·70	1·105	31·77	1·140	44·29
1·035	10·35	1·075	22·25	1·110	33·45	1·144	44·90
1·040	11·86						

Digitized by Google

Das Salz wird in der Bäckerei zum Auftreiben des Teiges verwandt.

Neutrales kohlensaures Ammonium, $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$.

Darstellung. Man digerirt käufliches kohlensaures Ammoniak in verschlossenem Gefässe 2 Stunden bei 12° ca. mit starker Ammoniakflüssigkeit und presst das zurückbleibende Krystallmehl bei Luftabschluss zwischen Fliesspapier trocken. In gestreckten, glänzenden, tafelförmigen Krystallen kann es erhalten werden, wenn man 1 Thl. des käuflichen Salzes in einem geschlossenen Gefässe bei 20—25° durch zweitägige Digestion mit 4 Thln. starker Ammoniakflüssigkeit löst, durch kurzandauerndes Oeffnen des Gefässes dann etwas Ammoniakgas entweichen lässt und abkühlt. Auch durch Zusatz von wässrigem Alkohol zur ammoniakalischen Lösung des käuflichen Salzes kann man es krystallisirt erhalten, wenn man mit dem Alkoholzusatz so lange fortfährt, als sich der entstehende Niederschlag noch löst.

Durch Einleiten von Kohlensäure in Ammoniakflüssigkeit kann es nicht rein erhalten werden, sondern es bildet sich hierbei zunächst carbaminsaures Ammonium (270). Die Krystalle des reinen Salzes verlieren an der Luft ihren Glanz, verwittern und gehen in das saure Salz über. Es löst sich bei 15° im gleichen Gewicht Wasser und krystallisirt beim Abkühlen der Lösung unverändert aus. Einige Forscher, wie BERTHELOT (271), glauben aus den thermischen Verhältnissen schliessen zu dürfen, dass selbst die verdünnte Lösung schon z. Thl. Ammoniak und saures Salz neben neutralem enthält. Bei 75—80° kocht die Lösung und giebt dabei CO_2 und NH_3 in dem Verhältniss ab, wie diese in dem Salze enthalten sind. Das trockne Salz zerfällt bei 58° in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak. In einer Kohlensäureatmosphäre soll keine Dissociation des Salzes stattfinden können (272). Das Salz riecht und schmeckt ammoniakalisch.

Halbsaures kohlensaures Ammonium, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 + H_2O$.

Darstellung. Nach DIVERS erhitzt man käufliches, kohlensaures Ammonium in einer Retorte, deren Mündung unter Quecksilber taucht, langsam zum Schmelzen und lässt erkalten; oder man destillirt äquivalente Mengen Chlorammonium und kohlensaures Kali mit 50proc. Weingeist. Nach ST. CLAIRE-DEVILLE (273) löst man viel käufliches Salz in nicht zu concentrirtem Ammoniakwasser bei 30° und lässt mit oder ohne Zusatz von Alkohol krystallisiren.

Das Salz bildet rhombische, dünne, sechsseitige Tafeln, die sich in 5 Thln. Wasser von 15° unverändert lösen. Nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, entwickelt die Lösung heftig Gas. Das Salz zeigt ammoniakalischen Geruch und Geschmack.

Saures kohlensaures Ammonium, $(NH_4)HCO_3$. Das Salz findet sich in der Natur in manchen Guanolagern (274). Es bildet sich auch in den Gasreinigungsmassen und in Gasleitungsröhren (275) und ist im ammoniakalischen Gaswasser enthalten.

Darstellung. Das Salz entsteht aus dem käuflichen, sowie den beiden andern Carbonaten und dem Carbamat durch Einwirkung der Luft, rascher durch Behandlung mit Kohlensäure. Ferner bildet es sich beim Zusammentreffen von NH_3, CO_2 und Wasserdampf in molekularen Verhältnissen in den Condensatoren. Doch darf niemals so viel überschüssiger Wasserdampf vorhanden sein oder die Verdichtung so rasch erfolgen, dass flüssiges Wasser sich bilden kann.

Auch durch Umsetzung von Natriumbicarbonat mit Salmiak in wässriger Lösung wird das Salz erhalten (276).

Beim Behandeln des käuflichen Salzes mit zur Lösung ungenügendem Wasser bleibt es als mehliges, weisses Pulver zurück, aus gesättigter Lösung aber krystallisirt es in rhombischen Säulen (278), deren specifisches Gewicht nach H. SCHIFF (277) 1·573 beträgt, während ULEX dasselbe am natürlich vorkommendem Salz zu 1·45 bestimmt hat. Seine Bildungswärme bei 15° C. in festem Zustande aus den Elementen beträgt nach BERTHELOT (als Diamant) $+ O_3 + N +$

$H_5 = + 205·6$ Cal. Es löst sich leicht in Wasser, nach DIBBITS (279) lösen 100 Thle. Wasser

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°
	11·9	15·8	18·3	21	23·9	27 Thle. Salz.

Die Lösung entwickelt an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure, beim Destilliren entsteht erst Kohlensäure, dann liefert das Destillat gesättigtes Salz, und schliesslich bleibt nur Wasser zurück. Das trockne Salz ist luftbeständig, an feuchter Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz. Bei 60° zersetzt es sich in Kohlensäure, Ammoniak- und Wasser. Im trocknen Vacuum, in trockner Luft, trockner Ammoniak- oder Kohlensäureatmosphäre zeigt es nur eine sehr geringe Dissociationstension (280). Es schmeckt kühlend, salzig und riecht in trocknem Zustande nicht nach Ammoniak. Dieses Salz kommt als käufliches Ammoniumcarbonat oder als *Ammonium carbonicum albissimum* in den Handel (281).

Ammoniumsulfocarbonat, $(NH_4)_2S_2CS$.

Das Salz scheidet sich aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in absolut alkoholischem Ammoniak in gelben, federförmigen Krystallen ab. An feuchter Luft verdampft es, an trockner lässt es sich fast unverändert sublimiren. Mit Alkohol zersetzt es sich allmählich in sulfocarbaminsaures Ammonium und Schwefelwasserstoff (327, 328).

Kieselsaures Ammonium. Das Salz ist im festen Zustande nicht bekannt. Wässriges Ammoniak löst etwas frisch gefällte, noch weniger getrocknete oder geglühte Kieselsäure. Kohlensaures Ammonium löst nur sehr wenig Kieselsäure (283).

Kieselfluorammonium, $(NH_4)_2SiFl_6$. Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung von Kieselflusssäure mit Ammoniak, die freie Flusssäure enthält. Es ist dimorph, bald regulär, bald hexagonal. Das specifische Gewicht der Oktaëder ist nach TOPSOË 1·97, nach STOLBA 1·9469 bei 14°, nach dem Sublimiren 1·9966 bei 17·5°. Es sublimirt als zusammenhängende Masse, ohne zu schmelzen. 1 Thl. Salz löst sich in 45·5 Thln. 31proc. Alkohols, in 5·38 Thln. Wasser von 1·75° und in 1·8 Thln. heissem Wasser. Die Lösungswärme des festen Ammoniumfluorsilicates beträgt $(SiFl_6N_2H_8Aq) = -8·4$ Cal. Bei der Bildung des Salzes durch Neutralisation wässriger Säure mit Ammoniak beträgt die Wärmetönung $(SiFl_6H_2Aq;\ 2NH_3Aq) = 27·2$ Cal. (284). Ein Ueberschuss von Ammoniak bewirkt Ausscheidung von Kieselsäure. Trifft Fluorammonium in wässriger Lösung mit Fluorsilicium zusammen, so beträgt die Wärmetönung $(SiFl_4NH_4FlAq) = 81·2$ Cal.

Zur Darstellung des Salzes kann man auch ein Gemenge von Kieselfluorkalium mit Salmiak sublimiren oder durch Auflösen von Eisen in Kieselflusssäure Kieselfluoreisen bereiten und dieses mit Salmiak zersetzen (285); oder man versetzt $\frac{1}{3}$ der zu verarbeitenden Säure mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, fügt die andern $\frac{2}{3}$ der Säure hinzu, verdampft, filtrirt und lässt krystallisiren (286).

Aus einer Lösung, die überschüssiges Fluorammonium enthält, krystallisirt ein Salz, $3NH_4Fl$, $SiFl_4$, in tetragonalen Prismen aus (287).

Qualitative und quantitative Bestimmung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze.

Erkennung und qualitative Bestimmung. Das Ammoniakgas kann leicht durch seinen eigenthümlichen Geruch, seine alkalische Reaction auf Pflanzen-

Digitized by Google

farbstoffe und seine Fähigkeit, die Bildung weisser Nebel zu veranlassen, wenn mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, überhaupt mit flüchtigen Säuren befeuchtete Gegenstände mit ihm in Berührung kommen, erkannt werden. Da nun alle Ammoniumsalze durch Einwirkung starker Basen, wie Natron oder Kalkhydrat, Ammoniak abgeben, so ist auch das Vorhandensein solcher Salze rasch nachzuweisen. Aus den Lösungen der Ammoniumsalze, neutralen wie sauren, fällt Platinchlorid gelbes Ammonium-Platinchlorid, $(NH_4)_2Cl_6Pt$, quantitativ aus. Aus concentrirten, neutral reagirenden Ammoniumsalzlösungen fällt Weinsteinsäure nach einiger Zeit nur einen Theil des Ammoniaks als saures weinsteinsaures Ammon, $C_4O_6H_4HNH_4$, saures, weinsteinsaures Natron bringt schon in verdünnteren Lösungen einen Niederschlag hervor (290). Kaliumstannochlorid bewirkt in Ammoniumsalzlösungen, die von Salzen der Erden und Metalle befreit sind, eine weisse Fällung.

Zum Nachweis äusserst geringer Ammoniakmengen in wässriger Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung, welche sofort einen weissen Niederschlag, NH_2HgCl, hervorruft. Bei Zusatz kohlensauren Alkalis ist die Reaction noch empfindlicher; der Niederschlag hat dann die Zusammensetzung $2(NH_2HgCl + HgO)$. Anstatt Quecksilberchlorid kann man auch salpetersaures Quecksilberoxydul anwenden, durch welches ein schwarzer Niederschlag, $Hg_2{}^{NO_3}_{NH_2}$, entsteht. Ein mit Mercuronitratlösung befeuchteter Fliesspapierstreifen wird je nach der Menge der Ammoniakdämpfe grau bis tiefschwarz gefärbt (288). Nesslers Reagenz, eine kalihaltige Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid, bewirkt in Lösungen mit erheblicheren Mengen Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag, mit äusserst geringen Mengen immer noch eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen besonders deutlich auftritt. Cyan- und Schwefelalkalimetalle, sowie saure kohlensaure Salze hindern die Reaction, weshalb sie z. B. zur Prüfung von Brunnenwassern auf Ammoniumsalze nicht zu empfehlen ist (289).

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in seinen Verbindungen dienen im wesentlichen zwei Methoden. Die eine beruht auf der Bestimmung des Ammoniaks selbst auf gewichtsanalytischem, maassanalytischem oder calorimetrischem Wege, die andere auf der Abscheidung und Messung des in den Ammoniakverbindungen vorhandenen Stickstoffs. Nach ersterwähnter Methode kann man das Ammoniak gewichtsanalytisch als Chlorammonium oder als Ammoniumplatinchlorid bestimmen. In Chlorammonium lassen sich direkt überführen ammoniakalische wässrige Lösungen, sowie diejenigen Ammoniumsalze, welche flüchtige Säuren enthalten (wie kohlensaures Ammon), in Ammoniumplatinchlorid können direkt alle diejenigen Salze umgewandelt werden, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten, z. B. schwefels. oder phosphors. Ammon. In allen andern Fällen muss das Ammoniak erst aus den Verbindungen ausgetrieben werden. Man fängt dann das Gas in verdünnter Salzsäure auf und verdampft entweder die chlorammonhaltige Lösung im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100° bis zur Gewichtsconstanz und bestimmt die Menge Ammoniak aus dem Gewicht des Salmiaks, oder man fällt mit Platinchlorid und bestimmt das Ammoniak aus dem Gewichte des Ammoniumplatinchlorids oder nach dem Glühen des letzteren aus der Quantität des zurückbleibenden Platins. Zur maassanalytischen Bestimmung wird das Ammoniak fast immer aus seinen Verbindungen ausgetrieben. Menschutkin hat eine Methode angegeben, es neben den Alkalien, bei Gegenwart von Alkohol, mit Phenolphtaleïn als Indicator, titrimetrisch zu bestimmen

Digitized by Google

(291). Man fängt das Gas in einer abgemessenen Menge Normal-Salzsäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure auf und neutralisirt den Säureüberschuss mit titrirter Natronlauge. Als Indicatoren (292) verwendet man am besten Lackmus, Methylorange oder Phenacetolin. Rosolsäure ist weniger, Phenolphtaleïn nur dann geeignet, wenn die entstehenden Ammoniumsalze in wässrigem Alkohol löslich sind. Für die Destillation der Ammoniakverbindungen sind zahlreiche Apparate construirt worden (293).

Indirecte Titrirmethoden, welche darauf beruhen, dass man eine bekannte überschüssige Menge Alkali zur Zersetzung benutzt und nach Austreibung allen Ammoniaks das noch vorhandene Alkali alkalimetrisch ermittelt, geben Fr. Mohr (294) und J. W. Pratt (295) an. Für alle die Fälle, wo eine Erhitzung mit Alkalien wegen der hierbei erfolgenden Zersetzung organischer, stickstoffhaltiger Körper nicht angeht, wie z. B. bei der Ammoniakbestimmung im Harn, hat Schlösing eine Methode, nach welcher die Austreibung des Ammoniaks durch Kalkmilch in der Kälte erfolgt, angegeben (296). Anstatt auf nassem Wege das Ammoniak auszutreiben, kann man dieses auch durch trockne Destillation der Substanz mit Natronkalk erreichen. Das Verfahren, welches von Will und Varrentrap herrührt, ist mit seinen Modificationen bereits früher beschrieben worden (s. Analyse, dies. Handwb. Bd. I, pag. 603.)

Die calorimetrische Bestimmung des Ammoniaks findet meistens bei der Analyse von Wässern, sowie überall dort, wo es nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, Anwendung. Man kann aus dem Wasser durch Kochen mit oder ohne Zusatz einer alkalischen Substanz das als solches vorhandene Ammoniak austreiben, den in den eiweissartigen Substanzen vorhandenen Stickstoff aber durch Kochen mit Kaliumpermanganat und Kalihydrat alsdann in Ammoniak verwandeln und dieses abdestilliren.

Um nun z. B. die Menge des als solchen im Wasser vorhandenen Ammoniaks zu bestimmen, versetzt man das Destillat, welches etwa 50 Cbcm. beträgt, mit 2 Cbcm. Nessler'scher Flüssigkeit, wodurch dasselbe sich um so tiefer rothbräunlich färbt, je grösser der Ammoniakgehalt. Es handelt sich dann darum, durch Vermischen einer gemessenen Quantität einer Salmiaklösung von bekanntem Gehalt mit Wasser und Nessler'schem Reagenz eine Flüssigkeit von gleichem Farbenton, wie ihn die zu analysirende angenommen hat, herzustellen (297). Hierbei ist ein nachträgliches Zusetzen von Salmiaklösung zu der bereits mit Nessler'schem Reagenz versetzten Flüssigkeit unzulässig und fernerhin ist darauf zu achten, dass die beiden Flüssigkeiten gleiche Temperatur haben (298).

Bedeutend einfacher und rascher ist eine meist vollkommen genügende Methode, nach welcher man das Wasser direkt mit Nessler'schem Reagens calorimetrisch prüft, nachdem man zuvor den Kalk etc. ausgefällt hat (299).

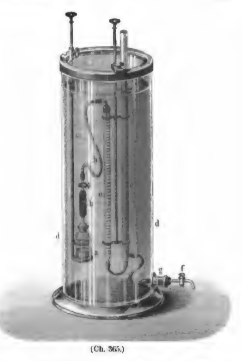
Andere colorimetrische Methoden sind von Tinggiari (301) und von M. Müller (302) angegeben worden.

H. Fleck (300) bestimmte das im Wasser enthaltene Ammoniak aus der Menge Quecksilber, welche der durch Ausfällen des Ammoniaks mittelst Kaliumquecksilberjodids entstandene Niederschlag enthielt.

Von denjenigen Methoden, welche das Ammoniak aus dem entwickelten Stickstoffvolumen bestimmen, ist die azotometrische, von W. Knop herrührende, welche auf der Einwirkung unterbromigsaurer Alkalien auf Ammonsalze beruht, die gebräuchlichste.

Zur Ausführung der Analyse bedient man sich des in Fig. 365 abgebildeten Apparates (303). Das Gefäss *a* wird mit 50 Cbcm. bromirter Natronlauge gefüllt und Sorge getragen, dass die Glasstückchen in *b* auch vollständig von Lauge benetzt sind. In *a* bringt man ausserdem ein

Digitized by Google



(Ch. 365.)

unten zugeschmolzenes Glasrohr von geeigneter Weite und Länge, welches mit einer Lösung der zu untersuchenden Substanz, deren Gewicht bekannt ist, gefüllt ist. Nachdem man den Glasshahn bei *b* geöffnet und *b* mittelst des Schlauches *h* an das U-Rohr *ee*, dessen einer Schenkel graduirt ist, angeschlossen hat, lässt man den ganzen Apparat durch Einsetzen in das Kühlwasser *dd* während 20 Minuten etwa gleichmässige Temperatur annehmen und sorgt dafür, dass der Wasserstand in beiden Schenkeln des U-Rohres gleiches Niveau hat. Alsdann werden aus *f* etwa 30 Cbcm. Wasser abgelassen, *a* wird aus der Flüssigkeit gehoben und allmählich die Ammonsalzlösung durch Neigen von *a* mit der Lauge in Berührung gebracht und schliesslich, wenn die Gasentwicklung träge geworden, durch Schütteln die Mischung beschleunigt. Man bringt dann *a* wieder in das Kühlwasser und liest nach 20 Minuten, nachdem man aus *f* soviel Wasser abgelassen hat, dass in den Schenkeln der U-Röhre die Niveaus gleich sind, ab, wie viel Cubikcentimeter Stickgas sich entwickelt haben. Aus dem Volumen des Stickgases berechnet man sein Gewicht, indem man noch Luftdruck, Temperatur, Feuchtigkeitszustand und die geringe Menge Stickgas, welche in der Zersetzungsflüssigkeit gelöst bleibt, berücksichtigt.

Zur Ersparung dieser Berechnungen hat E. DITTRICH Tabellen (304) aufgestellt, von denen hier die für die Absorption des Stickgases berechnete Platz finden soll:

Absorption des Stickgases in 60 Cbcm. Entwicklungsflüssigkeit (50 Cbcm. Bromlauge und 10 Cbcm. H_2O) bei einem specifischen Gewicht der Lauge von 1·1 und einer Stärke, dass 50 Cbcm. 0·200 Grm. N entsprechen bei einer Entwicklung von 1—100 Cbcm. Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbirt	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·31	0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53
Entwickelt	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Absorbirt	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66	0·68	0·71	C·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·93	0·96	0·98	1·01	1·03
Entwickelt	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Absorbirt	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53
Entwickelt	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Absorbirt	1·56	1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03
Entwickelt	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·18	2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

Die Bromlauge wird bereitet, indem man 100 Grm. NaOH in 1250 Cbcm. Wasser löst, stark abkühlt und die Lösung mit 25 Cbcm. Brom mischt. Man bewahrt sie vor Licht geschützt auf.

Digitized by Google

Das ursprüngliche Azotometer ist von KNOP selbst, sowie von vielen anderen modificirt worden (305). Das Verfahren wird besonders bei der Analyse der Düngerarten angewandt und giebt nach KNOP (306) auch für die Bestimmung des Ammoniaks im Erdboden günstige Resultate, während dies BAUMANN (307) bestreitet. E. SCHULZE (308) vertritt entgegen A. MORGEN (309) die Ansicht, dass die azotometrische Methode auch zur Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks und für Asparagin brauchbar sei.

Hydrazin oder Diamid*) (1, 2, 3).

Das Hydrazin ist im Jahre 1890 von CURTIUS zuerst im freien Zustande erhalten worden, während sein Hydrat und seine Salze von ihm und seinen Schülern, unter denen LANG, JAY und H. SCHULZ besonders zu erwähnen sind, bereits kurze Zeit vorher dargestellt und untersucht wurden.

Das Hydrazin (3), N_2H_4, ist aus seinem Hydrat, N_2H_6O, nur mit ausserordentlichen Schwierigkeiten gewonnen worden, indem man letzteres auf fein gepulvertes Bariumoxyd tropfte und wiederholt über BaO destillirte. Hierbei wurde ein Theil des Wassers zurückgehalten, was man an dem stärkeren Rauchen des Destillates an der Luft erkannte. Erhitzt man dann das Destillat im geschlossenen Rohre mit Bariumoxyd auf 170°, so findet jedenfalls eine vollständige Zerlegung in Wasser und freies Hydrazin statt, da eine Molekulargewichtsbestimmung bei dieser Temperatur schon unter gewönlichem Drucke eine vollständige Dissociation des Hydrates ergeben hat. Oeffnet man das Rohr, so entwickelt sich die freie Base als weisser Rauch. Das Diamid ist bei Sommertemperatur ein Gas von einem eigenthümlichen penetranten Geruch, der es von seinem Hydrat unterscheidet. Die freie Base ist noch nicht näher untersucht worden. Ihre Moleculargrösse, N_2H_4, geht aus der Existenz eines Monochlorhydrates und aus dem ermittelten Molekulargewicht seiner Verbindungen mit Benzaldehyd und Zimmtaldehyd, dem Benzalazin, $(C_6H_5CH)_2N_2$, und dem Cinnamylidenazin, $(C_6H_5CHCHCH)_2N_2$, hervor (1).

Die Bildung von Hydrazin resp. dessen Salzen erfolgt:

1. Durch Erwärmen von Triazoessigsäure (4) mit Wasser oder Mineralsäuren neben Oxalsäure im Sinne der Gleichung $C_3N_6H_3(COOH)_3 + 6H_2O$

*) 1) CURTIUS u. JAY, Journ. f. pract. Chem. N. F. 39, pag. 27—58. 2) CURTIUS, ebendas. 39, pag. 107—139. 3) CURTIUS u. H. SCHULZ, ebendas. 42, pag. 521—549. 4) CURTIUS und LANG, ebendas. 38, pag. 531. 5) Ebendas. 38, pag. 440. 6) E. BUCHNER, Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 2637. 7) CURTIUS u. JAY, Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 740. 7a) JOH. THIELE, Ann. Chem. 270, pag. 31. 7b) Ebendas., pag. 1—63. 8) CURTIUS u. SCHULZ, Journ. f. pract. Chem. N. F. 42, pag. 522. 9) Compt. rend. 113, pag. 672. 9a) R. BACHI, Z. f. phys. Chem. 1892, Bd. 9, pag. 243. 10) CURTIUS, Journ. f. pr. Chem. N. F. 38, pag. 418. 10a) Ebendas., pag. 252 und 263. 11) O. LÖW, Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 3203. 12) CURTIUS, ebendas. 20, pag. 1633. 13) CURTIUS, Journ. f. pract. Chem. N. F. 44, pag. 101. 14) CURTIUS, ebendas. 44, pag. 96. 15) CURTIUS u. PFLUG, Journ. f. pr. Chem. N. F. 44, pag. 535—544. 16) Ebendas. 44, pag. 180. 17) CURTIUS u. THUN, ebendas. 44, pag. 161—186. 18) CURTIUS u. RAUTERBERG, ebendas. 44, pag. 198. 19) Dieselben ebendas. 44, pag. 192—207. 20) Ber. d. D. chem. Ges. 22, pag. 2161. 21) Journ. f. pr. Chem. N. F. 44, pag. 184. 21a) Ebendas. 44, pag. 178. 22) Ebendas. 44, pag. 187—192. 23) Journ. f. pr. Chem. N. F. 38, pag. 531 ff. 24) Journ. f. pr. Chem. N. F. 39, pag. 51. 25) CURTIUS, Ber. d. D. chem. Ges. 18, pag. 1282; CURTIUS, Diazoverbdg. der Fettreihe, pag. 102. 26) Journ. f. pr. Chem. N. F. 39, pag. 53. 27) CURTIUS, Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 3028 ff. 28) CURTIUS, ebendas. 23, pag. 3023. 29) NÖLTING u. GRANDMOUGIN, ebendas. 24, pag. 2546. 30) CURTIUS, ebendas. 24, pag. 3342. 31) CURTIUS u. RADENHAUSEN, Journ. f. pr. Chem. N. F. 43,

Digitized by Google

$= 3(C_2O_4H_2) + 3N_2H_4$. Die Oxalsäure zerfällt hierbei mehr oder weniger vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure.

2. Durch Reduction von Diazoessigäther mit Zinkstaub und Eisessig (5) oder mittelst Aluminium oder Zinkfeile in alkalischer Lösung.
3. Durch Kochen der farblosen, ihrer Constitution nach noch unbekannten Additionsproducte von Diazoessigsäther, und der Aether ungesättigter Säuren mit Mineralsäuren. So entsteht z. B. aus Fumar-Diazoessigäther, unter Wasseraufnahme Hydrazin neben Bernsteinsäure und Kohlensäure.
$C_3H_3N_2(CO_2CH_3)_3 + 2H_2O = N_2H_4 + C_2H_4(CO_2H)_2 + 2CO_2$ (6).
4. Aus Aldehydammoniak beim Behandeln mit salpetriger Säure und nachheriger Reduction des entstandenen Nitrosoparaldimin (7). Folgende Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:

$$3CH_3C\begin{cases}H\\OH\\NH_2\end{cases} + NOOH = C_5H_{11}O_2C\begin{cases}H\\N \cdot NO\end{cases} + 2H_2O + 2NH_3$$

Aldehydammoniak Nitrosoparaldimin

Aus diesem Nitrosoparaldimin wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (1:5) direkt Hydrazinsulfat gebildet. Reducirt man gelinder mittelst Zinkstaub und Eisessig, so bildet sich zunächst Amidoparaldimin:

$$C_5H_{11}O_2C\begin{cases}H\\N \cdot NO\end{cases} + 2H_2 = C_5H_{11}O_2C\begin{cases}H\\N \cdot NH_2\end{cases} + H_2O.$$

Das salzsaure Salz des letzteren zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasseraufnahme in Hydrazin und Paraldehyd:

$$C_5H_{11}O_2C\begin{cases}H\\N \cdot NH_2\end{cases} + H_2O = C_5H_{11}O_2C\begin{cases}H\\O\end{cases} + N_2H_4$$

5. Durch Hydrolyse von Amidoguanidin, $C\begin{cases}NH-NH_2\\NH\\NH_2\end{cases}$, wobei unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid noch Kohlensäure und Ammoniak auftreten (7a).

Darstellungsweise (1). 245 Grm. Triazoessigsäure werden mit 2 Liter Wasser und 300 Grm. reiner, concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Ist die Kohlensäureentwicklung bei mässiger Erwärmung beendet, so erhitzt man stärker, bis das Maximum der Entfärbung erreicht ist. Beim Erkalten scheidet sich reines, schwerlösliches, saures Hydrazinsulfat in farblosen Krystallen aus,

---

pag. 207. 31a) JOH. THIELE, Ann. chem. 270, pag. 49—54. 31b) WILH. WISLICENUS, Ber. d. D. chem. Ges. 25, pag. 2084. 32) Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 2947. 33) Monatsber. d. Berl. Acad. 1865, pag. 359; Chem. Centrbl. 1865, pag. 970. 34) E. LUDWIG u. HEIN, Ber. d. D. chem. Ges. 2, pag. 671. 35) MAUMENÉ, Compt. rend. 70, pag. 147. 36) J. DONATH, Wien. Acad. Ber. (2) 75, pag. 566; Jahresber. 1877, pag. 228. 37) W. LOSSEN, Ann. Chem. Suppl. 6, pag. 220; Chem. Centrbl. 1869, pag. 353. 38) FRÉMY, Compt. rend. 70, pag. 61. 39) FRÉMY, ebendas. 70, pag. 1207. 40) ZORN, Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 1509. 41) G. BERTONI, Gazz. chim. 1880; Ber. d. D. chem. Ges. 13, pag. 206. 42) A. LIDOW, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1884, Bd. 1, pag. 751; Ber. d. D. chem. Ges. 18, pag. 100 c. 43) DIVERS, Chem. Soc. Journ. 1883, pag. 443; DIVERS u. HAGA, ebendas. 1885, pag. 597. 44) F. RASCHIG, Ber. d. D. chem. Ges. 20, pag. 586; Ann. Chem. 241, pag. 187. 45) DIVERS u. HAGA, Chem. Soc. J. 1887, pag. 48. 46) F. RASCHIG, D. P. 41987 vom 22. Jan. 1887, Kl. 12; Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 116 c. 47) Ber. d. D. chem. Ges. 15, pag. 2789. 48) E. BECKMANN, ebendas. 19, pag. 995. 49) O. PREIBISCH, Journ. f. pr. Chem. N. F. 7, pag. 480; 8 pag. 316. 50) V. MEYER u. J. LOCHER, Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 215. 51) Ebendas. 9 pag. 701. 52) Ann. Chem. 180, pag. 170. 53) KACHLER, Ann. Chem. 191, pag. 165.

Digitized by Google

welches über Glaswolle abgesaugt und dreimal mit kaltem Wasser abgespült wird. Nach Eindampfen der Mutterlauge bis zum Beginn der zweiten Krystallisation erhält man weitere Mengen nahezu reiner Substanz. Der Rest an Hydrazin wird den Mutterlaugen durch Schütteln mit Bittermandelöl entzogen. Hierbei bildet sich Benzalazin $(C_6H_5CH)_2N_2$, welches durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem 90proc. Alkohol gereinigt wird, bis es scharf bei 93° schmilzt. Alsdann bringt man das Produkt in einer geräumigen Retorte mit etwas mehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (1:5), als zur Zerlegung von Benzalazin in Benzaldehyd und Hydrazin nach der Gleichung $(C_6H_5CH_2)N_2 + 2H_2O + SO_4H_2$ (resp. $+ 2HCl$) $= 2C_6H_5CHO + N_2H_4SO_4H_2$ (resp. N_2H_42HCl) erforderlich ist, zusammen und leitet Wasserdampf ein, bis kein Benzaldehyd mehr überdestillirt. Durch Eindampfen der in der Retorte verbliebenen farblosen Flüssigkeit erhält man ganz reines, saures Hydrazinsulfat resp. Hydrazinbichlorhydrat. Die Gesammtausbeute beträgt 90%.

Eine sehr ergiebige Ausbeute erzielt man auch bei der Hydrolyse des Amidoguanidins:

Darstellung. Die durch Reduction von 208 Grm. Nitroguanidin mittelst Zinkstaub und Essigsäure erhaltene Lösung von Amidoguanidinacetat wird, ohne weitere Reinigung, auf 1200 Cbcm. eingedampft, mit 500 Cbcm. einer Lösung von Aetznatron versetzt, welche 260 Grm. Natriumhydroxyd enthält und am Rückflusskühler 8—10 Stunden gekocht. Hierbei entweicht nur Ammoniak. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Natriumcarbonat abgegossen und mit 260 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das ausfallende Hydrazinsulfat ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Die Ausbeute beträgt bis 90% des Nitroguanidins. Aus der Mutterlauge können noch reichliche Mengen an Hydrazinsalz gewonnen werden, welche man am besten durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle reinigt.

Hydrazinhydrat, $N_2H_4H_2O$. Hydrazinhydrat bildet sich bei der Zersetzung der Hydrazinsalze mit Aetzalkalien, indem das Hydrazin, welches eigentlich hierbei entstehen müsste, wegen seiner ausserordentlichen Affinität zum Wasser letzteres, welches bei der Reaction stets auftritt, aufnimmt und sich so in das Hydrat verwandelt (1).

Darstellung. Das Hydrazinhydrat wird hauptsächlich aus dem prächtig krystallisirenden sauren Hydrazinsulfat, $N_2H_4H_2SO_4$, dargestellt (3). Hierzu bedienen sich Curtius und Schulz eines besonderen Apparates (8). Der ganze Destillationsapparat nebst Kühlrohr besteht, wegen der stark reducirenden Eigenschaften des Hydrazinsalzes, ganz aus reinem Silber und kann unter Vermeidung jedes Dichtungsmittels luftdicht zusammengeschraubt werden. Die Blase fasst nahezu 1 Liter Flüssigkeit, die U-förmige Biegung des Ableitungsrohres verhindert jedes Ueberspritzen; wird ein Thermometer eingelassen, so kann der Apparat auch zum Fractioniren benutzt werden, zu welchem Zwecke übrigens auch eine

---

54) H. Werner, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. (2) 3, 2. Suppl., pag. 70; Jahresber. 1876, pag. 334. 55) Journ. f. pr. Chem.N. F. 25, pag. 232. 56) Divers u. Kawakita, Chem. Soc.. Journ. 1885, Bd. 1, pag. 69—77. 57) Dieselben ebendas. 1884, Bd. 1, pag. 13. 58) E. Steiner, Ber. d. D. chem. Ges. 16, pag. 1485. 59) Ebendas. 19, pag. 993. 60) L. Crismer, Bull soc. chim. (3) 2, pag. 114; (3) 6, pag. 793. 61) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 10, pag. 100. 62) W. Lossen, Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 357. 63) J. Donath, Ber. d. D. chem. Ges. 10, pag. 770. 64) C. Wurster, Ebendas. 20, pag. 2631. 65) Compt. rend. 83, pag. 473 66) Berthelot u. André, Compt. rend. 110, pag. 830. 67) Ann. Chem. 175, pag. 271; 186, pag. 1. 68) H. Schröder, Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 199. 69) Journ. f. pr. Chem. N. F. 13, pag. 241. 70) A. Lainer, Monatsh. f. Chem. 9, pag. 533. 71) J. A. Müller, Bull. soc. chim. (3) 3, pag. 605. 72) W. Lossen, Ann. Chem. 160, pag. 242. 73) Meyeringh, Ber. d. D. chem. Ges. 10, pag. 1940. 74) R. Möhlau u. C. Hoffmann, ebendas. 20, pag. 1504. 75) Raimondi u. Bertoni, Gazz. chim. 1882, pag. 199. 76) Brunton u. Bokenham, Proc. Roy. Soc. 45, pag. 352. 77) C. Binz, Arch f. pathol. Anat. 113, pag. 1. 78) Arch f. ges. Physiol. 35, pag. 516. 79) V. Meyer u. E. Schulze, Ber. d. D. chem. Ges. 17, pag. 1554 80) Chem. Soc. J. 1887, Bd. 1, pag. 794. 81) Bull. soc. chim. 49, pag. 850.

Digitized by Google

kleinere, etwa 200 Cbcm. fassende silberne silberne Destillirblase angeschraubt werden kann. Die Blase ist durch eine Asbestschale vor der Einwirkung der Flamme geschützt. Man bringt 100 Grm. fein gepulvertes Hydrazinsulfat in die Blase, befeuchtet es mit wenig Wasser, übergiesst es dann mit einer kalten Lösung von 100 Grm. reinem Aetzkali in 250 Grm. Wasser und unterwirft die Mischung der Destillation, bis kein Tropfen Flüssigkeit mehr den Kühler verlässt, was etwa 5—6 Stunden in Anspruch nimmt. Das bei 119° übergehende Destillat wird besonders aufgefangen, es siedet bis zum letzten Tropfen constant und stellt das reine Hydrazinhydrat dar. Das unterhalb 119° Uebergehende wird fractionirt, seine Menge beträgt etwa 250 Cbcm. Durch viermaliges Fractioniren erhält man im Ganzen aus 100 Grm. Hydrazinsulfat etwa 36 Grm. Hydrazinhydrat vom Siedep. 119°, also nahezu die berechnete Menge.

Trotzdem die Siedepunkte von Wasser und Hydrazinhydrat nur 19° auseinander liegen, lassen sie sich, wie die Versuche von CURTIUS und SCHULZ ergeben, durch fractionirte Destillation leicht vollkommen scheiden.

Durch die Analyse wurde für die Zusammensetzung des Hydrazinhydrates als einfachster Ausdruck $N_2H_4H_2O$ gefunden. Diese Molekularformel wurde auch durch die Dampfdichtebestimmung bei 100° im Vacuum bestätigt. Nach der Methode von HOFMANN im Wasserdampf wurde die Dampfdichte des Hydrazinhydrates zu 1·714 gefunden (3), während dem Molekulargewicht 50 eine Dampfdichte von 1·731 entspricht. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Hydrazinhydrat und ist bei 170° vollkommen in Hydrazin und Wasser dissociirt, wie aus der Dampfdichte, die nach VICTOR MEYER's Methode im Anilindampf zu 0·8966 gefunden wurde, erhellt. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Molekulargrösse merkwürdiger Weise wieder zu, ohne jedoch selbst bei 400° die Zahl 50 wieder zu erreichen. In wässriger Lösung zeigt das Hydrazinhydrat ungefähr die Molekulargrösse 68, entsprechend der Zusammensetzung $N_2H_4, 2H_2O$. Das Hydrazinhydrat ist eine lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft deutlich rauchende Flüssigkeit von einem schwachen, eigenartigen, an Ammoniak nicht erinnernden Geruch und laugenartigem, brennendem Geschmack. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an und ist stark hygroskopisch. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol, ist aber unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es zu einer blättrig krystallinischen Masse, die noch unterhalb —40° sich wieder verflüssigt. Unter 739·5 Millim. Druck siedet es bei 118·5°. Sein specifisches Gewicht beträgt nach WESTPHAL bei 21° 1·0305. Auf rothes Lackmuspapier und Curcumapapier wirkt es wie Ammoniak. Die Bildungswärme des Hydrazins wurde von BERTHELOT zu + 589 Cal., von BACH zu + 644 Cal. bestimmt (9, 9a). Die Bildungswärme in wässriger Lösung aus N_2, H_4 und Wasser beträgt nach BERTHELOT —9·5 Cal. (9). Es ist das stärkste Reductionsmittel, welches wir kennen, und fällt alle leicht reducirbaren Metalle schon in der Kälte. Aus Aluminiumsalzen wird Thonerde, aus chromsauren Salzen Chromoxyd ausgefällt. Platinchlorid giebt mit ihm kein Doppelsalz, sondern wird durch Kochen mit Hydrazinhydrat zu metallischem Platin, in saurer Lösung zu Platinchlorür reducirt, $2PtCl_4 + N_2H_4H_2O = 2PtCl_2 + 4HCl + N_2 + H_2O$, welches letztere Verhalten man auch für die Analyse des Hydrazinhydrates verwerthen kann (10). Dies gilt nach THIELE (7a) nur bei Gegenwart von viel Wasser, während beim Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung von Platinchlorid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydrazin, N_2H_42HCl, bei Zugabe absoluten Aethers ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(N_2H_4)_2PtCl_6H_2$ erhalten wird. Dieses Platinsalz ist nach dem Trocknen im

Digitized by Google

Vacuum lange haltbar. Mit Wasser übergossen, löst es sich sofort unter Aufbrausen auf. Ein Salz, $N_2H_4 2HCl PtCl_4$, entstand auch dann niemals, wenn man Hydrazinchlorhydrat und Platinchlorid im Verhältniss gleicher Moleküle anwandte. In saurer Lösung wird Eisenchlorid zu Eisenchlorür, Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt. Hydrazinhydrat, auf Quecksilberoxyd oder auf Chinon getropft, explodirt. Es hat stark corrodirende Eigenschaften und greift bei Siedehitze Glas an (1). Seine Lösungswärme (9a) in Wasser findet ihren Ausdruck in der Gleichung $N_2H_5OH + Aq = N_2H_5OHAq + 19{\cdot}19$ K.

Salze des Hydrazins (1). Das Hydrazin vereinigt sich mit Säuren zu beständigen Salzen. Es ist nach BERTHELOT eine zweisäurige Base. Die Salze besitzen selbst in saurer Lösung stark reducirende Eigenschaften. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich in Ammoniumsalze, Stickstoff und Wasserstoff. Bei Zusatz von salpetrigsaurem Salz entweicht unter Aufschäumen Stickstoff. Sie krystallisiren gut und scheinen meist den entsprechenden Ammoniumsalzen isomorph zu sein. Die Salze des Hydrazins wirken stark giftig (11). BACH hält im Widerspruch mit BERTHELOT das Hydrazin für eine einsäurige Base (10a).

Hydrazinbifluorid, $N_2H_4 2HFl$ (Diammoniumbifluorid) (3). Entsteht beim Eindunsten der wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat mit Fluorwasserstoffsäure oder fällt auf Zusatz reiner Fluorwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat sofort aus. Es sublimirt unzersetzt und schmilzt bei 105°. Es ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Hydrazinbichlorhydrat, $\begin{matrix} NH_2HCl \\ \| \\ NH_2HCl \end{matrix}$.

Das Salz wurde zuerst durch Umsetzen des schwefelsauren Hydrazins mit Chlorbarium (12), später durch Kochen von Benzalazin (1) mit Salzsäure gewonnen. Am besten stellt man es durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit Salzsäure oder oder durch Einwirkung von Chlor auf Hydrazinhydrat dar. $3N_2H_4 \cdot H_2O + 4Cl = 2(N_2H_4 2HCl) + 3H_2O + N_2$. Auch durch Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat wird das Salz ausgefällt (3). Seiner Bildungswärme aus den Elementen entspricht die Gleichung $N_2 + H_6 + Cl_2 \cdot N_2H_6Cl_2 + 923$K (9a). Es krystallisirt in grossen, glasglänzenden Octaëdern des regulären Systems, ist in kaltem Wasser leicht löslich, in siedendem absolutem Alkohol fast unlöslich. Seine Lösungswärme in Wasser findet ihren Ausdruck in der Gleichung $N_2H_5ClHCl + Aq = N_2H_5ClHCl \cdot Aq - 62{\cdot}01$K (9a). Die Neutralisation der Base mit 2HCl in wässriger Lösung ergab eine Wärmetönung von 10·4 Cal. (9). Nach BACH (9a) beträgt ihre Neutralisation mit 2 Mol. Salzsäure 96K. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Es schmilzt bei 198° zu einem klaren Glase, giebt aber bereits oberhalb 140° Salzsäure ab und geht allmählich in das Monochlorhydrat über. Bei raschem Erhitzen verpufft es meist unter Feuererscheinung. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Mit Platinchlorid in saurer Lösung liefert es kein Doppelsalz, sondern verhält sich hierbei wie Hydrazinhydrat.

Hydrazinmonochlorhydrat, $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} HCl$.

Erhält man durch Erhitzen des Bichlorhydrates auf 140° während mehrerer Stunden (3). Es löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in kochendem absoluten Alkohol und krystallisirt aus der Lösung in zolllangen, weissen Nadeln, die bei 89° schmelzen. Bei 240° zerfällt es in Chlorammonium, Stickstoff und Wasserstoff. Seine Lösungswärme in Wasser findet ihren Ausdruck in der Gleichung: $N_2H_5Cl + Aq = N_2H_5ClAq - 54{\cdot}40$K (9a), seine Bildungswärme aus den Elementen in der Gleichung $N_2 + H_5 + Cl = N_2H_5Cl + 522$K.

Hydrazinbibromhydrat, $N_2H_4 2HBr$ (3).

Das Salz entsteht durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure, ferner durch Zersetzen von Benzalazin mit dieser Säure, sowie durch Eindampfen von halbbromwasserstoffsaurem Hydrazin mit Bromwasserstoffsäure. Es schmilzt bei 195°.

Digitized by Google

Hydrazinmonobromhydrat (3), N_2H_4HBr (halbbromwasserstoffsaures Hydrazin).

Das Salz wird durch Aether aus einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat, welche mit Bromwasserstoffsäure versetzt wurde, ausgefällt. Es scheidet sich ferner, wenn man Brom auf in Chloroform suspendirtes Hydrazinhydrat einwirken lässt, als weisse Krystallmasse aus. Aus siedendem Alkohol erhält man es beim Erkalten der Lösung in grossen Säulen vom Schmp. 80°. Im polarisirten Lichte erscheinen die Krystalle lebhaft anisotrop.

Hydrazinbijodhydrat, N_2H_42HJ (3).

Dieses Salz konnte ausschliesslich nur durch Zersetzung von Benzalazin mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten werden. Es ist sehr hygroskopisch, bräunt sich am Lichte. Es schmilzt bei 220°.

Hydrazinmonojodhydrat, N_2H_4HJ (3).

Das Diammoniummonojodid erhält man durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure oder durch Versetzen einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung mit Jodwasserstoffsäure und Fällen mit Aether. Am besten stellt man es dar, indem man eine verdünnte alkoholische Hydrazinhydratlösung so lange mit Jodtinctur versetzt, bis die Jodlösung eben nicht mehr entfärbt wird, also der erste einfallende Tropfen Gelbfärbung erzeugt. Dampft man dann ein, so krystallisirt das Monojodid in langen, farblosen Prismen aus. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man sie zur titrimetrischen Bestimmung verwenden kann. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$5N_2H_4H_2O + 4J = 4N_2H_4HJ + 5H_2O + N_2.$$

Das Salz schmilzt bei 127° und verpufft dann heftig. Durch Eindampfen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht es nicht in das Bijodid über.

Trihydrazinbijodhydrat, $N_6H_{12} \cdot 2HJ$ (3).

Der Körper entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Hydrazinhydrat in wenig Alkohol nur so lange Jod zufügt, bis eine reichliche Ausscheidung von weissen Krystallen entsteht. Bei weiterem Jodzusatz bildet sich das Monojodid. Das Salz, $N_6H_{12}2HJ$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in grossen weissen Nadeln, die bei 90° schmelzen und optisch zweiachsig sind.

Die Ermittelung der Molekulargrössen (3) der Halogendiammoniumverbindungen nach der RAOULT'schen Methode durch Gefrierpunktserniedrigung von Wasser hat ergeben, dass sämmtliche Salze in wässriger Lösung nur die Hälfte, bezw. den vierten Theil, das Trihydrazinbijodhydrat sogar nur den fünften Theil der angenommenen Molekulargrösse besitzen, was man von einer Dissociation in Base und Säuren herleiten kann (10a).

Neutrales Hydrazinsulfat oder Diammoniumsemisulfat, $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ (13).

Man erhält das Salz, wenn man Hydrazinhydrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt die neutrale Lösung eindampft und schliesslich im Vacuum verdunsten lässt, in grossen, anisotropen Tafeln vom Schmp. 85°. Das Salz ist zerfliesslich. Aus wässriger Lösung wird es durch Alkohol zunächst ölig gefällt und dann beim Reiben mit einem Glasstabe oder Einwerfen eines Krystalles krystallinisch. Seine Bildungswärme entspricht der Gleichung:

$$N_4 + H_{10} + S + O_4 + Aq = Aq\,(N_2H_5)_2SO_4Aq + 2303\,K \text{ (9a).}$$

Saures Hydrazinsulfat (1), $N_2H_4H_2SO_4$.

Kann aus den Lösungen aller anderen Hydrazinsalze durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhalten werden. Seine Darstellung aus Triazoessigsäure ist bereits oben besprochen worden (1). Das Salz krystallisirt wasserfrei in dichten, glasglänzenden Tafeln oder langen, dünnen Prismen des rhombischen Systems (3), die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, in Alkohol sich nicht lösen. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 3·055 Thle. des Salzes. Für seine Lösungswärme gilt die Gleichung $N_2H_5HSO_4 + Aq = N_2H_5HSO_4Aq - 85{\cdot}27\,K$ (9a). Das specifische Gewicht beträgt 1·378. Es schmilzt bei 254° unter Gasentwicklung. Rasch erhitzt verpufft es und zerfällt in schwefligsaures Ammon, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und viel Schwefel. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung von Wasser ergab 64·2. $\frac{N_2H_4H_2SO_4}{2}$ verlangt 65. Das krystallisirte Sulfat zeigt nach BERTHELOT beim Lösen in Wasser eine Wärmetönung von — 8·7 Cal. Die Lösung mit Baryt niedergeschlagen, entwickelt + 25·7 Cal. Die Neutralisation der Base mit Schwefelsäure

Digitized by Google

in wässriger Lösung beträgt N_2H_4 Aq + SO_4H_2 Aq = $N_2H_4SO_4H_2$ + 11·1 Cal., nach BACH (9a) 113 K. Die Verbrennung des Sulfats in der BERTHELOT'schen Bombe mit Hülfe von Kampher entwickelte 127·7 Cal. (Produkte SO_4H_2, N_2 und $2H_2O$) (9). Seine Bildungswärme entspricht der Gleichung $N_2 + H_6 + S + O_4 + Aq = N_2H_5SO_4HAq + 2211$ K. (9a).

Salpetersaures Hydrazin erhält man aus dem kohlensauren Salze durch Versetzen mit Salpetersäure. Seine Bildungswärme erhellt aus der Gleichung $N_2 + H_6 + N + O_3 + Aq = N_2H_5NO_3Aq + 567$ K. (9a). Es ist krystallinisch und in Wasser sehr leicht löslich. Die Neutralisationswärme des Hydrazins gegen Salpetersäure wurde zu 97 K. gefunden (9a).

Kohlensaures Hydrazin (1). Beim Verdunsten mit Kohlensäure gesättigter, wässriger Hydrazinlösung im Vacuum bleibt es als stark kaustischer Syrup zurück. Die Substanz ist sehr hygroskopisch, in Alkohol schwer löslich.

*) Ameisensaures Hydrazin (1), $\begin{array}{l}NH_2HCOOH\\ |\\ NH_2HCOOH\end{array}$. Es wird erhalten durch Zersetzung von Triazoessigsäure mit kochendem Wasser, oder heissem, nicht absolutem Alkohol. Es ist in Wasser sehr löslich und wird aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol in weissen Krystallnädelchen gefällt, die bei 128° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen.

Essigsaures Hydrazin (1), $N_2H_4(CH_3COOH)_2$. Es entsteht bei der Zersetzung von Hydrazinsulfat mit essigsaurem Baryt als weisse, krystallinische, in Wasser äusserst leicht lösliche Masse.

Oxalsaures Hydrazin. Das Salz krystallisirt in kleinen, harten, glänzenden Krystallen aus, wenn man Triazoessigsäure mit einer kalt gesättigten, wässrigen Oxalsäurelösung kocht.

Das Hydrazin verbindet sich mit Aldehyden und zwar in zweierlei Weise. Entweder vereinigen sich 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Hydrazin zu symmetrischen Verbindungen nach dem Schema $2R''O + \begin{array}{l}NH_2\\ |\\ NH_2\end{array} = \begin{array}{l}N-R''\\ |\\ N-R''\end{array} + 2H_2O$, oder 1 Mol. Aldehyd tritt mit 1 Mol. Hydrazin zu einer sekundären asymmetrischen Verbindung zusammen nach dem Schema $R\cdot CHO + \begin{array}{l}NH_2\\ |\\ NH_2\end{array} = R\cdot CH:N-NH_2 + H_2O$. Betreffs der Nomenclatur der organischen Diamidverbindungen empfiehlt CURTIUS diejenigen Körper, welche zwei unter sich einfach gebundene Stickstoffatome enthalten, dann als Azine und diejenigen, in welchen die beiden Stickstoffatome doppelt gebunden sind, dann als Azone zu bezeichnen (14), wenn in ihnen alle 4 Wasserstoffatome des Diamids substituirt sind, während denjenigen Derivaten, in denen nur ein Theil des Wasserstoffs des Diamids ersetzt ist, die Bezeichnungen Hydrazine resp. Hydrazone zukommen soll (2).

Symmetrische Condensationsprodukte mit Aldehyden.

Benzalazin, $\begin{array}{l}N=CHC_6H_5\\ |\\ N=CHC_6H_5\end{array}$ oder $C_6H_5CH\langle\begin{array}{c}N\\ |\\ N\end{array}\rangle CHC_6H_5$ (1). Es bildet sich schon in den verdünntesten sauren und alkalischen Lösungen von Hydrazin beim Schütteln mit Benzaldehyd. Es löst sich in überschüssigem Benzaldehyd, kann der Lösung aber mittelst Aether wieder entzogen werden. Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende, anisotrope, hellgelbe Prismen vom Schmp. 93°, die in Wasser fast unlöslich sind, leicht aber von

*) Entgegen dem Princip dieses Buches, Verbindungen von anorganischen mit organischen Körpern bei letzteren abzuhandeln, muss hier doch eine Anzahl organischer Hydrazinderivate beschrieben werden, da dieselben ihrer erst vor kurzem erfolgten Darstellung wegen bisher nicht Erwähnung finden konnten.

Digitized by Google

heissem Alkohol, von Aether, Benzol, Chloroform etc. aufgenommen werden. Mit Wasserdämpfen ist Benzalazin wenig flüchtig. Beim Kochen mit Säuren zerfällt es glatt in Benzaldehyd und das betreffende Hydrazinsalz. Es dient deshalb zur Reindarstellung von Hydrazin und Benzaldehyd. Beim Erhitzen auf 325—327° zerfällt es in Stickstoff und Stilben. In alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt, liefert es Benzylamin, $\begin{matrix} N = CHC_6H_5 \\ | \\ N = CHC_6H_5 \end{matrix} + 3H_2 = 2NH_2CH_2C_6H_5$, während es bei Einwirkung von Natriumamalgam auf seine alkoholische Lösung symmetrisches Dibenzylhydrazin (1) giebt

$$\begin{matrix} N = CHC_6H_5 \\ | \\ N = CHC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} HN - CH_2C_6H_5 \\ | \\ HN - CH_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Letztere Base bildet ein Monochlorhydrat, welches bei 140° schmilzt und in kaltem Wasser und heissem Alkohol sehr leicht löslich ist.

o-Oxybenzalazin (1), $\begin{matrix} C_6H_4(OH)CH = N \\ | \\ C_6H_4(OH)CH = N \end{matrix}$. Entsteht aus Salicylaldehyd und Hydrazinsalz. Es krystallisirt aus Alkohol in nahezu farblosen, glänzenden, optisch zweiachsigen Tafeln, die bei 205° schmelzen und in Wasser und Alkohol fast unlöslich sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt unter Wasseraufnahme Zerfall in die Componenten ein.

o-Nitrobenzalazin (1), $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)CH = N \\ | \\ C_6H_4(NO_2)CH = N \end{matrix}$. Entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung auf Zusatz einer wässrigen Hydrazinsalzlösung. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 181°.

Cinnamylidenazin, $\begin{matrix} C_6H_5CH = CHCH = N \\ | \\ C_6H_5CH = CHCH = N \end{matrix}$. Erhält man durch Schütteln von Hydrazinsalzlösung mit Zimmtaldehyd. Es krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, klinobasischen Tafeln vom Schmp. 162°. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in seine Componenten. Auf Zusatz von Brom zur Lösung des Körpers in Chloroform fallen rothe Krystalle von Tetrabromcinnamylidenazin aus, die leicht Bromwasserstoff abgeben.

Alle derartigen Verbindungen werden unter dem allgemeinen Namen »Aldazine« zusammengefasst.

Glyoxal und Hydrazin vereinigen sich zu einer Verbindung $C_8H_{14}N_6O_8$, indem 3 Mol. Hydrazin mit 4 Mol. Glyoxal ohne Wasserverlust zusammentreten. Es findet also wahrscheinlich eine aldolartige Condensation statt. Das goldgelbe Reactionsprodukt löst sich nur in Alkalien mit blutrother Farbe. Mit Silbernitrat liefert es ein rothes, leicht zersetzliches Silbersalz. Beim Erhitzen entsteht Blausäure und ein flüchtiges Sublimat.

Asymmetrische Condensationsprodukte mit Aldehyden (15).

Diese Produkte entstehen im allgemeinen beim Eintragen von Aldehyd in überschüssiges Hydrazinhydrat. Sie sind sehr unbeständiger Natur, indem sie leicht im Sinne der Gleichung $2RCHN - NH_2 = RCHN - NCHR + N_2H_4$ in Hydrazin und Azimethylenderivate übergehen.

Benzalhydrazin (Phenylmethylenhydrazin), $C_6H_5CH = N - NH_2$. Es wurde zuerst von CURTIUS und THUN durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylisobenzalazin (16) erhalten:

Digitized by Google

$$C_6H_5C\langle N \rangle (N)\, C \cdot C_6H_5 \quad (CO \cdot C_6H_5) + N_2H_4H_2O = H_2O + \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_5 \; (COC_6H_4) + C_6H_5CH{:}N-NH_2$$

Benzoylphenylhydrazimethylen

und durch sein Condensationsprodukt mit Zimmtaldehyd, das Benzalcinnamalazin, $C_6H_5CHN - NCHCHCHC_6H_5$, charakterisirt.

Man stellt es am besten dar (15) aus Benzaldehyd und Hydrazinhydrat im Ueberschuss unter Zusatz von Bariumoxyd.

Es siedet unzersetzt unter 14 Millim. Druck bei 140°, verdichtet sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse vom Schmp. + 16° erstarrt, intensiv riecht und ammoniakalische-alkoholische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt. Der Körper zersetzt sich leicht in Hydrazinhydrat und Benzalazin,

$$2C_6H_5CH : N - NH_2 + H_2O = C_6H_5CH : N_2 : CHC_6H_5 + N_2H_4H_2O.$$

Ueber das Verhalten des Körpers gegen Benzaldehyd, Jod, Natriumamalgam, Säuren und Quecksilberoxyd vergl. l. c. Mit letzterem wird eine sehr unbeständige Tetrazoverbindung gebildet.

Den Condensationsprodukten mit Aldehyden analoge Körper bildet Hydrazinhydrat mit den Ketonen (1), wobei auch symmetrische und asymmetrische Verbindungen entstehen, je nachdem 2 Mol. Keton auf 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von $2H_2O$, oder eine gleiche Zahl von Molekülen beider unter Austritt von H_2O auf einander einwirken. Die symmetrischen Verbindungen können unter dem Namen Ketazine zusammengefasst werden (17).

Symmetrische Condensationsprodukte. Ketazine.

Sie entstehen alle, wenn man die berechnete Menge Hydrazinhydrat zu 2 Mol. Keton hinzufügt: $R''CO + H_2N - NH_2H_2O + COR'' = R''C : N - N : CR'' + 3H_2O$. Die Heftigkeit der Reaction nimmt mit dem steigenden Molekulargewicht der Ketone ab. Die Ketazine destilliren unzersetzt. Diejenigen, welche fette Alkyle enthalten, sind flüssig und specifisch leichter als Wasser, die mit aromatischen Resten verbundenen bilden feste Substanzen. Sie lösen sich in Alkohol und Aether. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt rasch ab. Von verdünnten Säuren werden sie schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt. Gegen Alkalien und alkalische Reductionsmittel sind sie selbst in der Wärme beständig. FEHLING'sche Lösung reduciren sie nicht, ammoniakalische Silberlösung nur sehr schwierig. Besonders die kohlenstoffreicheren Glieder färben sich an Licht und Luft gelb unter Zersetzung. Dargestellt sind bisher

Bisdimethylazimethylen, $(CH_3)_2C = N - N = C(CH_3)_2$. Entsteht aus Aceton und Hydrazinhydrat mit explosionsartiger Heftigkeit. Es ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit von scharfem, coniinähnlichem Geruch. Es siedet bei 131° und hat bei 21·5° ein spec. Gew. von 0·8365. Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältniss.

Bismethyläthylazimethylen, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle C = N - N = C \langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$. Bildet sich aus Methyläthylketon und Hydrazinhydrat unter Erwärmen bis zur Siedetemperatur. Es riecht schwächer als das vorige. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 168—172°, bei 12 Millim. Druck 75° und spec. Gew. 0·8335 (WESTPHAL) bei 24°.

Bismethylpropylazimethylen, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \rangle C = N - N = C \langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$.

Digitized by Google

Wird erhalten aus Methylpropylketon und Hydrazinhydrat, die sich unter schwacher Erwärmung mischen. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 95° bei 12 Millim. Druck (195—200° bei gewöhnlichem Druck), vom spec. Gew. 0·8330 bei 24° (nach WESTPHAL) und pfeffermünzartigem Geruch. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

Bismethylhexylazimethylen, $\frac{CH_3}{C_6H_{13}}>C = N - N = C<\frac{CH_3}{C_6H_{13}}$ entsteht durch dreistündiges Kochen von Methylhexylketon und Hydrazinhydrat. Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 286—290°, von 150° bei 12 Millim. Druck, vom spec. Gew. 0·8300 bei 24° und von eigenthümlich basischem Geruch.

Bisdiäthylazimethylen, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>C = N - N = C<\frac{C_2H_5}{C_2H_5}$. Durch Kochen von Hydrazinhydrat mit Diäthylketon dargestellt. Flüssigkeit vom Siedep. 190 bis 195°, vom Siedep. 92° bei 12 Millim. Druck und spec. Gew. 0·836 bei 24°.

Bismethylphenylazimethylen, $\frac{CH_3}{C_6H_5}>C = N - N = C<\frac{CH_3}{C_6H_5}$. Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Acetophenon im eingeschlossenen Rohr auf 100° erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in gelben, anisotropen Prismen vom Schmp. 121° und Siedepunkt oberhalb 360°, bei welcher Temperatur es vollständig unzersetzt bleibt. In Wasser ist es unlöslich.

Bisdiphenylazimethylen (18), $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C = N - N = C<\frac{C_6H_5}{C_6H_5}$. Dieser Körper kann durch direkte Einwirkung von Benzophenon auf Hydrazonhydrat nicht mehr erhalten werden, da sich hierbei ein asymmetrisches Produkt, $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C = N - NH_2$, bildet. Durch sechsstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen dieses Diphenylmethylenhydrazin genannten Körpers mit Benzophenon erhält man erst das Ketazin.

Dasselbe bildet sich auch bei einer grossen Anzahl von Eingriffen, welche man an der asymetrischen Hydrazinverbindung oder der aus ihr erhaltenen Tetrazoverbindung vornimmt. Am besten gewinnt man es durch Einwirkung von Jodtinctur auf Diphenylmethylenhydrazin.

Das Ketazin krystallisirt in gelblichen Prismen vom Schmp. 162°, destillirt unzersetzt und ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich, leichter löslich in Aether und Benzol.

Asymmetrische Condensationsprodukte der Ketone mit Hydrazinhydrat (11). Diese entstehen durch Einwirkung des Ketons auf überschüssiges Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Bariumoxyd, $R'' : CO + N_2H_4 = R''C : N - NH_2 + H_2O$. Die Ketonverbindungen der Fettreihe sind besonders unbeständig. Dargestellt sind

Methylpropylmethylenhydrazin, $\frac{CH_3}{C_3H_7}>C = N \cdot NH_2$. Entsteht aus Methylpropylketon und Hydrazinhydrat. Es siedet zwischen 160—170°. Beim Fractioniren zerfällt es unter Bildung von Bismethylpropylazimethylen.

Dimethylmethylenhydrazin, $\frac{CH_3}{CH_3}>C = N - NH_2$. Durch Einwirkung von ganz reinem Aceton auf überschüssiges Hydrazin auch nur schwierig zu erhalten. Siedep. 124—125°. Eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die keine Spur von dem coniinähnlichen Geruch des symmetrischen Ketazin besitzt. Sie zerzetzt sich beim Aufbewahren unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung. Durch Bittermandelöl wird sie in Aceton und Benzalazin gespalten.

Digitized by Google

Methylphenylmethylenhydrazin, $\frac{C_6H_5}{CH_3}\!\!>\!C = N - NH_2$, stellt eine Flüssigkeit vom Siedep. 255° dar, welche sehr leicht unter Zersetzung in krystallinisches, bei 121° schmelzendes symmetrisches Bisphenylmethylazimethylen übergeht. Mit Quecksilberoxyd bildet sie ein sehr unbeständiges Tetrazon. Mit Benzaldehyd geht sie in

Phenylmethylphenylazimethylen, $\frac{C_6H_5}{CH_3}\!\!>\!C = N - N = CHC_6H_5$, über, welches hellgelbe, bei 59° schmelzende Prismen bildet, die in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

Diphenylmethylenhydrazin (19), $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!C = N - NH_2$. Es bildet sich beim sechsstündigen Erhitzen von Benzophenon mit Hydrazinhydrat und etwas absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre auf 150°. Aus Alkohol und Aether krystallisirt es in schneeweissen, derben Prismen vom Schmp. 98° und Siedep. 225—230° unter 55 Millim. Druck. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol nicht sehr leicht löslich. Von Natronlauge und Ammoniak wird es nicht aufgenommen, dagegen von kalter, verdünnter Schwefelsäure und Eisessig. FEHLING'sche Lösung reducirt es nur schwer, leicht aber alkoholische Silberlösung. Dass die Gruppe $(N - NH_2)$ und nicht die Gruppe $(NH - NH)$ in dem Körper vorhanden ist, bezeugt die Bildung einer Tetrazoverbindung, $(C_6H_5)_2C = N - N = N - N = C(C_6H_5)_2$, und seine Unzersetzlichkeit bei der Destillation, sowie seine basischen Eigenschaften und seine Fähigkeit, sich schon beim Schütteln in wässriger Lösung mit Aldehyden zu condensiren. Körper mit der Gruppe $(NH - NH)$ bilden Azoverbindungen (20), verhalten sich wie schwache Säuren, zerfallen beim Schmelzen bereits in Stickstoff und Kohlenwasserstoffe (21) und condensiren sich mit Aldehyden nur bei direktem Erhitzen (22). Diphenylmethylenhydrazin zerfällt beim Erwärmen mit Mineralsäuren leicht in Benzophenon und Hydrazinsalz, durch Alkalien wird es bei Siedehitze gespalten. Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base scheidet sich

Diphenylmethylenhydrazinchlorhydrat, $(C_6H_5)_2C = N - NH_2HCl$, in weissen, leicht in Wasser löslichen, bei 183° schmelzenden Nädelchen aus, die in Lösung schon leicht zersetzlich sind. Aehnlich verhält sich das Nitrit. Bei der Zersetzung entsteht das symmetrische Ketazin. Durch Einwirkung von Säureanhydriden auf die asymmetrische Base wurden erhalten:

Acetyldiphenylmethylenhydrazin, $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!C = N - NH(CH_3CO)$. Schmp. 107°.

Benzoyldiphenylmethylenhydrazin, $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!C = N - NH(C_6H_5CO)$. Schmp. 116·5°.

Lässt man auf die Lösung der Base Quecksilberoxyd in der Kälte einwirken, so bildet sich

Diphenylmethylentetrazon, $\begin{matrix} N - N = C(C_6H_5)_2 \\ \| \\ N - N = C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$, als tiefrothes, in der Kältemischung erstarrendes Oel, das schon an der Luft allmählich nach der Gleichung $\begin{matrix} N - N : C(C_6H_5)_2 \\ \| \\ N - N : C(C_6H_5)_2 \end{matrix} = N_2 + \begin{matrix} N : C(C_6H_5)_2 \\ | \\ N : C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$ in Stickstoff und Diphenylketazin zerfällt. Ebenso wirken Jod, Brom und Chlorwasserstoffsäure auf das Tetrazon ein. Mit Bromwasserstoff entstehen bei 38° schmelzende, farblose Prismen der Zusammensetzung $BrHC\!\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_5}$. Durch Einwirkung von Aldehyden und

Ketonen auf Diphenylmethylenhydrazin, welche bei ersteren mit grosser Lebhaftigkeit in der Kälte, bei letzteren beim Erwärmen erfolgt, sind erhalten worden:

$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=N-N=HC\cdot C_6H_5$, Diphenylmethylenbenzalazin. Schmp. 75° und

$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=N-N=CH-CH=CHC_6H_5$, Diphenylmethylencinnamalazin Schmp. 98°. Ein Condensationsprodukt mit Chloral, das sich sehr leicht zersetzt.

Diphenyldimethylazimethylen, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=N-N=C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Schmp. 60·5°.

Diphenylmethylcinnamalazimethylen, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=N-N=C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH=CHC_6H_5\end{matrix}$ Schmp. 126°.

Diphenylmethylphenylazimethylen, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=N-N=C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$. Schmp. 105°.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone (17). In den Diketonen werden durch Einwirkung von Hydrazinhydrat die Ketosauerstoffatome successive durch die Hydrazigruppe $(N_2H_2)''$ ersetzt. Die entstehenden Produkte werden als Hydrazimethylen resp. Bishydrazimethylenverbindungen bezeichnet und enthalten die Gruppe $C\!\!<\!\!\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}$, nicht aber die Gruppe $C=N-NH$ weil sie schwache Säuren sind, sich in wässriger Lösung nicht mehr mit Aldehyden condensiren, bei der Oxydation nicht Tetrazo-, sondern Azokörper liefern und sich beim Destilliren zersetzen. Dargestellt sind die Verbindungen von Hydrazinhydrat mit Diacetyl und Benzil.

Bei der Einwirkung von äquimolekularen Mengen Diacetyl und Hydrazinhydrat entstand nicht das erwartete Methylacetylhydrazimethylen, $\begin{matrix}CH_3C\!\!<\!\!\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\\|\\CH_3CO\end{matrix}$, sondern $\begin{matrix}CH_3C=N\\|\quad\;|\\CH_3C=N\end{matrix}$, Dimethylaziäthan. Aus siedendem Benzol umkrystallisirt, bildet letzterer Körper ein mattgelbes, krystallinisches Pulver, welches oberhalb 270° schmilzt. Durch Reiben wird er eminent elektrisch. In Wasser ist er unlöslich.

$\begin{matrix}CH_3C\!\!<\!\!\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\\|\\CH_3C\!\!<\!\!\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\end{matrix}$, Dimethylbishydrazimethylen. Entsteht in heftiger Reaction bei Einwirkung von 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Diacetyl. Glänzende Prismen vom Schmp. 158° aus siedendem Alkohol. Giebt ein gelbliches Silbersalz, das rasch reducirt wird. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte. Gegen Säuren und Alkalien ist es höchst unbeständig. In kaltem Wasser und Benzol schwer löslich; ziemlich leicht in heissem Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

$\begin{matrix}C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\\|\\C_6H_5CO\end{matrix}$, Benzoylphenylhydrazimethylen. Es entsteht aus äquimolekularen Mengen von Hydrazinhydrat und Benzil langsam schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen. Es schmilzt bei 151° unter Stickstoffentwicklung, ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. An der Luft färbt es sich gelb. Liefert ein gelbliches, sehr empfindliches Silbersalz. Durch Säuren

Digitized by Google

wird es in Hydrazinsalz und Benzil zerlegt. Beim Destilliren zerfällt es in Desoxybenzoïn und Stickstoff. Mit Essigsäureanhydrid entsteht $\begin{matrix} C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup N(CH_3CO) \\ \mid \\ \diagdown N(CH_3CO)\end{matrix} \\ C_6H_6-CO \end{matrix}$.

Mit Benzaldehyd condensirt es sich beim Erhitzen zu Benzoylisobenzalazin, $\begin{matrix} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \mid \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}CHC_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix}$, welches bei 150° schmilzt und bei 300° unter 80 Millim. Druck unzersetzt destillirt.

Bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf diesen Körper entsteht unter Ersatz der zweiten Ketongruppe durch $\begin{matrix} NH \\ \mid \\ NH \end{matrix}$ die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \mid \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C-C_6H_5 \\ \mid \\ \begin{matrix} HN \\ \mid \\ HN \end{matrix}\!\!>C-C_6H_5 \end{matrix}$, die leicht durch das dabei mitentstehende Wasser in Benzoylphenylhydrazimethylen und Benzalhydrazin, $C_6H_5CH=N-NH_2$, zerfällt, welch letzteres unter Hydrazinbildung das sehr beständige Benzalazin liefert.

Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht aus Benzoylphenylhydrazimethylen Benzoylphenylazomethylen, $\begin{matrix} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix} \\ C_6H_5CO \end{matrix}$, das orangerothe, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkte 63° bildet und mit Mineralsäuren oder Jodtinctur schon in der Kälte Stickstoff entwickelt.

$\begin{matrix} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH \\ \mid \\ \diagdown NH\end{matrix} \\ \mid \\ C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH \\ \mid \\ \diagdown NH\end{matrix} \end{matrix}$, Diphenylbishydrazimethylen. Es entsteht bei längerem Kochen von Benzil mit 2 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung oder besser im geschlossenen Rohre bei 100°. Farblose Nadeln aus heissem Alkohol. Schmp. 147°. Von Säuren wird es in seine Componenten zerlegt. Licht- und luftbeständig. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat vom Schmp. 238°.

Beim Erhitzen auf 190° zerfällt es nach folgender Gleichung: $6\begin{matrix} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH\end{matrix} \\ \mid \\ C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH\end{matrix} \end{matrix} = 7N_2 + 4NH_3 + 3\,{}^{C_6H_5}_{C_6H_5CH_2}\!\!>C:N-N:C<^{CH_2C_6H_5}_{C_6H_5}$ unter Bildung von unsymmetrischem Dibenzylazin. Letzteres schmilzt bei 161—162° und zerfällt beim Kochen mit Säuren glatt in Hydrazinsalz und Benzylphenylketon, $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ \mid \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}$.

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd zerfällt das Diphenylbishydrazimethylen in Stickstoff, Wasser und Tolan.

Von den Produkten der Einwirkung des Hydrazinhydrates auf β-Ketonsäureester (24) ist nur das mit Acetessigester entstehende bisher näher untersucht worden. Es reagiren ein Molekül Hydrazinhydrat mit einem Molekül Acetessigester unter Bildung von Methyl-Pyrazolon, $\begin{matrix} N=C-CH_3 \\ \mid \quad\quad >CH_2 \\ HN-CO \end{matrix}$, welches glänzende, bei 215° schmelzende Blättchen bildet und ein Silbernitratdoppelsalz liefert.

Digitized by Google

Hydrazinhydrat und Isatin (22).

Der Sauerstoff der Ketogruppe im Isatin wird schon in der Kälte in alkoholischer Lösung glatt durch (N_2H_2) zersetzt. Es entsteht

$$C_6H_4 \langle {}^{C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown NH}}_{N = C \cdot OH}$$, Hydraziisatin. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben, bei 219° unter Gasentwicklung schmelzenden Nadeln. Es verhält sich gleichzeitig wie eine Säure und eine Basis. Durch Kochen mit Mineralsäuren zerfällt es in seine Componenten. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Oxindol. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd liefert es einen sehr beständigen Azokörper.

Hydrazinhydrat und Phenole (22).

Untersucht wurde bisher die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenol und Hydrochinon. Hierbei bilden sich nur Diammoniumsalze, die auf Zusatz von Wasser schon in der Kälte wieder in ihre Componenten zerfallen.

$C_6H_5(OH)N_2H_4$, Phenoldiammonium. Ist ein weisser Körper, der bei 55—57° schmilzt.

$C_6H_4 \langle {}^{(OH)\,(1)}_{(OH)\,(4)} N_2H_4$, Hydrochinondiammonium. Bildet sich mit explosionsartiger Heftigkeit bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chinon Derbe, weisse Krystalle aus heissem Alkohol, welche bei 154° unter Gasentwicklung schmelzen. Es reducirt FEHLING'sche Lösung.

Ferner mögen hier noch kurze Erwähnung finden: Das Amidoguanidin und die Triazoessigsäure, welche die Ausgangsprodukte für die Darstellung der Hydrazinverbindungen bilden, sowie die Azinbernsteinsäuren.

Amidoguanidin, $C \begin{matrix} \diagup NH - NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ (7 b).

Das Amidoguanidin wird durch Reduction des Nitroguanidins gewonnen, welches von JOUSSELIN durch Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Guanidinnitrat zuerst erhalten und fälschlich als Nitrosoguanidin bezeichnet wurde. Das Amidoguanidin ist eine starke Base, welche wohl charakterisirte Salze bildet. Ein Wasserstoffatom in letzteren lässt sich durch Kupfer vertreten, indem Salze des Kupferamidoguanidins, $C \begin{matrix} \diagup NCu - NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, entstehen. Mit Essigsäure bildet sich ein nicht mehr spaltbares, basisches Acetylderivat, mit Benzaldehyd ein basisches Hydrazon. Durch Hydrolyse, d. h. durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien, zerfällt das Amidoguanidin unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin. Oxydationsmittel führen das Amidoguanidin in saurer Lösung in Salze des Amidins der Azodicarbonsäure (Azodicarbonamidin), $\begin{matrix} NH_2 \cdot C = NH \\ | \\ N \\ \| \\ N \\ | \\ NH_2 - C = NH \end{matrix}$, über, welche durch Kochen mit Wasser in Azodicarbonamid, $NH_2CO - N = N - CONH_2$, verwandelt werden. Beide Azokörper gehen durch Reduction in Hydrazoverbindungen über:

Digitized by Google

in Hydrazocarbonamidin, $NH_2-C{=}NH$ | NH | NH | $NH_2C{=}NH$, und Hydrazodicarbonamid, $C_2H_6N_4O_2$.

Letzteres entsteht auch aus Hydrazin und Kaliumcyanat, wodurch die Constitution dieser Verbindungen aufgeklärt wird, aus der mit grosser Wahrscheinlichkeit die unsymmetrische Formel des Amidoguanidins folgt, während PELLIZZARI und FRANCHIMONT die symmetrische, $C{=}N-NH_2$ (mit NH_2, NH_2), bevorzugen.

Salpetrige Säure wandelt die Amidoguanidinsalze in Diazoguanidinsalze um, $C(NH_2)(=NH)(NH\cdot N{=}N\cdot NO_3)$. Letztere zerfallen durch Aetzalkalien unter Bildung von Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure. Durch Einwirkung von Carbonaten oder Acetaten entsteht hingegen Amidotetrazotsäure, $NH_2-C\langle{=}N-N, NH\cdot N\rangle$. Diese Säure liefert durch Diazotiren eine sehr explosive Diazoverbindung, welche mit Dimethylanilin und β-Naphtylamin Azofarbstoffe erzeugt.

Triazoessigsäure (12) oder Triazotrimethylentricarbonsäure,

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 = \text{Ring aus } CH(COOH),\ N_2,\ CHCOOH,\ N_2,\ CHCOOH\ (COOHCH),\ N_2.$$

Das Natronsalz dieser Säure (23) entsteht durch Einwirkung von Diazoessigäther auf eine concentrirte Aetznatronlösung bei Wasserbadtemperatur. Durch Zersetzen des gereinigten Natronsalzes mit Schwefelsäure unter guter Abkühlung gewinnt man die freie Säure in blitzenden, orangerothen Kryställchen, welche der Formel $(CHN_2COOH)_3 + 3H_2O$ entsprechen. Sie sind in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol, Aceton, aber nicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.

Von heissem Alkohol und kochendem Wasser wird die Säure bereits partiell unter Hydrazinbildung zersetzt. Vollständige Zersetzung in diesem Sinne wird durch Säuren bewirkt. Sie schmilzt bei 152°; bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich schon bei 60° unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung. Aus heisser, wässriger Lösung scheidet sich bei langsamem Erkalten eine Säure von der Formel $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$ in flimmernden Blättchen aus, welche alle Eigenschaften der mit $3H_2O$ krystallisirenden Säure aufweisen.

Salze.

Triazoessigsaures Kalium, $C_3H_3N_6(COOK)_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in orangegelben, optisch zweiaxigen Prismen. Verändert sich nicht bei 300°. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether etc.

Triazoessigsaures Natrium, $C_3H_3N_6(COONa)_3$, krystallisirt in sehr kleinen, verfilzten, hellgelben Nädelchen, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Sonst verhält es sich wie das Kalisalz.

Triazoessigsaures Ammonium, $C_3H_3N_6(COONH_4)_3$. Es entsteht durch Eindampfen der freien Säure mit Ammoniak im Vacuum. Krystallisirt in orangegelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und bei 222° schmelzen.

Triazoessigsaures Silber, $C_3H_3N_6(COOAg)_3$, scheidet sich aus der wässrigen

Digitized by Google

Lösung der reinen Alkalisalze auf Zusatz von salpetersaurem Silber als gelber Niederschlag ab. Es verpufft beim Trocknen und explodirt mit hellrothem Lichte.

Triazoessigsaures Kupfer fällt auf Zusatz von Kupferacetat zu der wässrigen Lösung der Alkalisalze als dunkelgrüner Niederschlag. Analog entstehen:

Triazoessigsaures Mangan als bräunlicher Niederschlag, der in lebhaft polarisirenden, optisch zweiaxigen Täfelchen erhalten werden kann.

Triazoessigsaures Blei als hellgelber Niederschlag in anisotropen Kryställchen.

Triazoessigsaures Barium als hellgelber, feinpulvriger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag.

Triazoessigsaures Wismuth als gelbgrüner Niederschlag.

Die Aether der Triazoessigsäure entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure direct oder bei Gegenwart von Benzol. Sie sind relativ beständig und können partiell unzersetzt destillirt werden.

Triazoessigsäureäthyläther, $C_3H_3N_6(COOC_2H_5)_3$, krystallisirt aus Aether in grossen, morgenrothen Prismen von unvergleichlicher Schönheit, welche monosymmetrisch sind und sich in Alkohol, Wasser und heissem Aether leicht lösen. Er schmilzt bei 110°, und destillirt bei 270° unter theilweiser Zersetzung.

Triazoessigsäuremethyläther, $C_3H_3N_6(COOCH_3)_3$, krystallisirt aus Wasser in ziegelrothen, optisch zweiaxigen Tafeln vom Schmelzpunkt 167—168°, sublimirt unzersetzt. In Aether sehr schwer löslich, bedeutend leichter in Wasser.

Triazoessigsäureïsopropyläther, $C_3H_3N_6\left(COOCH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_3$, kleine Krystallbüschel. Mit Wasserdämpfen ist er ziemlich leicht flüchtig.

Triazoacetamid (25), $C_3H_3N_6(CONH_2)_3$, kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Triazoessigäther bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen von Diazoessigäther mit concentrirtem wässrigen Ammoniak gewonnen werden. Der Körper ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Er krystallisirt in goldglänzenden, anisotropen, bei 300° noch nicht schmelzenden Blättchen, die beim Erwärmen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in das Kalisalz der Triazoessigsäure übergehen. Der Körper ist isomer mit Triazimidoacetamid (Pseudodiazoacetamid), $C_3HN_4(NH)_2(CONH_2)_3$, welches durch Einwirkung von ganz concentrirtem wässrigen Ammoniak auf Diazoessigäther bei strenger Winter-Kälte entsteht und sich wie eine starke Säure verhält, deren Ammonium-, Silber-, Quecksilber-, Kupfer- und Bleisalz dargestellt wurden.

Beim Erhitzen zerfällt Triazoessigsäure in Kohlensäure, Wasser und

Trimethintriazimid (23), $C_3H_6N_6$, welches sich aus Aether-Alkohol in farblosen, zolllangen Prismen ausscheidet, die bei 78° schmelzen und bei 180° noch keine Zersetzung zeigen. Sie sind sehr hygroskopisch, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Ihre Lösung reagirt schwach sauer, färbt FEHLING'sche Lösung grün. Durch Kochen mit concentrirten Alkalien und Mineralsäuren entsteht Blausäure und Ammoniak. Es bildet mit Silbernitrat die Verbindung

$C_3N_6H_6 + 2NO_3Ag$. Weisses, in Wasser schwer, in Salpetersäure leicht lösliches, lichtbeständiges Salz, das getrocknet explodirt.

Mit Sublimat entsteht $C_3H_6N_6 + 3HgCl_2$ als weisses, schwer lösliches, luftbeständiges Salz.

Durch Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak auf Triazoessigsäure resp. auf Diazoessigäther bildet sich eine stark alkalische Eigenschaften besitzende Substanz, welche bei Fällung mit $AgNO_3$ eine Verbindung $C_3Ag_6N_6$, bei Fällung mit $HgCl_2$ eine Verbindung $C_3H_6N_6 + HgCl_2$ giebt, also wohl eine dem ersten Körper $C_3H_6N_6$ isomere Verbindung darstellt.

Ein drittes Isomere, $C_3H_6N_6$, vom Schmelzpunkt 145°, neutraler Reaction und einer Silbernitratverbindung, $C_3H_6N_6 + 2AgNO_3$, wurde durch Erhitzen der Dicarbonsäure $C_3H_4N_6(COOH)_2$ auf 170° erhalten. Diese Dicarbonsäure entsteht beim Kochen von rohem triazoessigsaurem

Digitized by Google

Kali mit wässriger Kalilauge (1:1) und Zersetzen des Kalisalzes mit Schwefelsäure, als farbloses, bei 170° unter Zersetzung schmelzendes, in heissem Wasser schwer lösliches Pulver.

Die Molekulargrösse aller 3 isomeren Trimethintriazimide ist als $C_3H_6N_6$ erkannt worden.

Die Triazoessigsäure sowie ihre Verbindungen werden von rauchender Salpetersäure carminroth gefärbt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure nimmt die Triazoessigsäure 3 Sauerstoffatome auf und es entstehen prachtvoll rothe Krystalle der Zusammensetzung $C_3H_3N_6O_3(COOH)_3$.

Azinbernsteinsäuren (27).

Asymmetrische Azinbernsteinsäure, $N_2 \cdot \left(\begin{matrix} C\ COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}\right)_2$. Der Methyläther dieser Säure wird durch Erwärmen von rohem Diazobernsteinsäuremethyläther, $\begin{matrix} CN_2CO_2CH_3 \\ | \\ CH_2CO_2CH_3 \end{matrix}$ auf 80°, bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhalten. Erhitzt man den Aether mit Barytwasser, so entweicht Methylalkohol und es scheidet sich ein schwer lösliches Barytsalz aus. Suspendirt man dasselbe in Aceton und fügt die berechnete Menge Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich die asymmetrische Azinbernsteinsäure beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in kleinen Nädelchen aus, die aber so hygroskopisch sind, dass man sie nicht isolieren kann. In Aether ist sie unlöslich. Ihre Salze sind alle schwer löslich. Die Säure ist vierbasisch.

Asymmetrisches azinbernsteinsaures Barium, $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ (bei 150°), scheidet sich als weisses, krystallinisches Pulver ab, wenn man den Methyläther der Säure mit Barytwasser kocht. An der Luft erhitzt geht es in kohlensaures Baryum über.

Asymmetrisches azinbernsteinsaures Ammonium, aus dem reinen Methyläther durch Kochen mit Ammoniak dargestellt. Erstarrt im Vacuum gelatinös.

Asymmetrisches azinbernsteinsaures Kupfer, hellgrüner, amorpher Niederschlag.

Asymmetrisches azinbernsteinsaures Silber, weisser, amorpher Niederschlag.

Asymmetrischer Azinbernsteinsäuremethyläther, $C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$, bildet lange anisotrope Prismen aus Wasser, welche bei 149°—150° unter Stickstoffentwicklung schmelzen und in siedendem Aether unlöslich sind. Sie lösen sich in heissem Wasser und Alkohol. Beim Kochen wird FEHLING'sche Lösung langsam reducirt. Durch Erhitzen mit Säuren wird die Verbindung zerstört, ohne dass Hydrazin entsteht. Zerfällt durch Destilliren in Stickstoff und einen nicht krystallisirbaren Methyläther.

Symmetrische Azinbernsteinsäure, $N_2 \cdot (CHCOOH)_4$. Der Methyläther dieser Säure entsteht bei anhaltendem Erhitzen von Diazoessigsäuremethyläther im Wasserbade. Beim Kochen mit Barytwasser giebt der Aether ein Baryumsalz, welches in Aceton suspendirt und mit Schwefelsäure zersetzt die Säure liefert. Dieselbe ist sehr zerfliesslich und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 245°.

Symmetrische Azinbernsteinsäure wird durch Erhitzen mit Säuren zersetzt, liefert hierbei aber kein Hydrazin. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen nicht.

Symmetrisches azinbernsteinsaures Barium, $C_8H_4N_2O_8Ba_2$.

Das Salz wird erhalten durch Kochen des symmetrischen azinbernsteinsauren Methyläthers mit Barytwasser. Man reinigt es durch wiederholtes Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Fällen durch Barytwasser. Erst durch längeres Erhitzen auf 150° erhält man ein analysenreines Salz constanter Zusammensetzung. Beim Glühen geht es in Bariumcarbonat über.

Symmetrischer Azinbernsteinsäure-Methyläther. Der neutral reagirende Aether lässt sich im Vacuum nicht zum Krystallisiren bringen. Beim Erhitzen auf 150° zerfällt er in

Stickstoff und Fumarsäuredimethyläther vom Schmelzpunkt 102°. Er bildet sich aus dem Diazoessigäther im Sinne der Gleichung

$$4CHN_2COOCH_3 = C_8H_4N_2O_8 \cdot (CH_3)_4 + 3N_2.$$

Der Aether reducirt beim Kochen FEHLING'sche Lösung nicht.

Den Azinbernsteinsäuren analoge Azinverbindungen der aromatischen Reihe sind bereits früher von CURTIUS besprochen worden (25).

Schliesslich seien noch folgende für die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure wichtige organische Hydrazinverbindungen erwähnt (27):

Benzoylhydrazin, $C_6H_5CONHNH_2$. Der Körper bildet sich entweder durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoëester oder beim Vermischen von 1 Mol. Benzoylglycolsäureester mit 1 Mol. Hydrazinhydrat. Er krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Blättern vom Schmp. 112°, reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte, ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, sehr schwer in Aether löslich. Durch Kochen mit Wasser bleibt er unverändert, mit Alkalien oder Säuren erwärmt zerfällt er in seine Componenten.

Benzoylbenzalhydrazin, $C_6H_5CONHN=CHC_6H_5$, entsteht durch Schütteln äquivalenter Mengen Benzoylhydrazin und Benzaldehyd. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, in Wasser und Aether unlöslichen Spiessen vom Schmp. 203°.

Symmetrisches Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$, entsteht durch Kochen von Benzoylhydrazin, indem Diamid entweicht. Es krystallisirt aus Alkohol in seidenartigen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln vom Schmp. 233°, die mit Säuren oder Alkalien erwärmt in Benzoësäure und Hydrazin zerfallen.

Hydrazinessigsäure, NH_2NHCH_2COOH. Krystallisirt aus der Mutterlauge, wenn man Benzoylglycolsäureäther mit 2 Mol. Hydrazinhydrat versetzt und das zunächst ausgeschiedene Benzoylhydrazin abfiltrirt. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Säure in grossen, glasglänzenden Tafeln vom Schmp. 93°, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Sie schmecken süss, reagiren neutral, reduciren FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Mit Alkalien und Säuren erwärmt, zerfällt die Säure in Glycolsäure und Hydrazin. Alkalische Kupferlösung wird tief violett, Eisenchloridlösung von der Säure roth gefärbt.

Benzalhydrazinessigsäure, $C_6H_5CH=N-NHCH_2COOH$, entsteht durch Schütteln äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd und Hydrazinessigsäure in schwach alkalischer Lösung. Aus heissem Alkohol krystallisirt der Körper in seidenglänzenden, in Aether unlöslichen Nadeln vom Schmp. 156·5°.

Hippurylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$. Bildet sich aus Hippursäureäther und Hydrazinhydrat. Farblose Nadeln vom Schmp. 162·5°. in Aether schwer löslich. Der Körper reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung und färbt FEHLING'sche Lösung smaragdgrün. Mit Alkalien oder Säuren erwärmt, zerfällt er in seine Componenten. Beim Schütteln mit Benzaldehyd liefert er

Hippurylbenzalhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHN=CHC_6H_5$, welches glänzende Blättchen vom Schmp. 182° bildet.

Die Stickstoffwasserstoffsäure oder das Azoïmid, $H-N\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix}$ (28).

Digitized by Google

Die **Stickstoffwasserstoffsäure** bildet sich

1. Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure auf Benzoylhydrazin, Kochen des hierbei zunächst entstandenen Benzoylazoïmids mit Natronlauge und Ansäuern des so gebildeten Stickstoffnatriums. Die Reaction wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht.

$$\text{I. } C_6H_5CONHNH_2 + NOOH = C_6H_5CON\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. + 2H_2O,$$

$$\text{II. } C_6H_5CON\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. + 2NaOH = C_6H_5COONa + NaN\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. + H_2O.$$

2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazinessigsäure und Zersetzen der intermediär entstandenen, aber nicht isolirten Azimidoessigsäure mit Säuren oder Alkalien (28).

3. Beim Kochen von Diazohippuramid mit Alkalien oder Säuren nach der Gleichung

$$C_6H_5CONHCH_2CONH-N:N-OH = NH\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. + C_6H_5CONHCH_2COOH.$$

4. Durch Spaltung des Dinitrodiazobenzolimids mit alkoholischem Kali und Ansäuern des entstandenen Stickstoffkaliums (29). Das Dinitrodiazobenzolimid, $C_6H_3(NO_2)_2-N\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$, liefert bei dieser Spaltung noch Binitrophenol.

5. Durch Einwirkung von Aetzalkalien auf Diazoguanidinsalze, wobei gleichzeitig Cyanamid gebildet wird:

$$\underset{\text{Diazoguanidinnitrat}}{CH_4N_5NO_3} = CN_2H_2 + N_3H + NO_3H \text{ (31a).}$$

6. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Stickoxydul im Sinne folgender Gleichung: $NH_3 + N_2O = HN_3 + H_2O$. Da die Reaction jedoch nur bei Gegenwart von metallischem Natrium eintritt, so ist die vorherige Bildung von Natriumamid, $NaNH_2$, anzunehmen, auf welches das Stickoxydul in der Hitze in folgender Weise wirkt: $NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$. Das hierbei gebildete Wasser braucht natürlich die Hälfte des Natriumamids wieder auf, so dass der ganze Vorgang theoretisch am zutreffendsten durch folgende Gleichung dargestellt wird: $2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$. Diese Reaction ist den Metallamiden im allgemeinen eigenthümlich (31b).

Das bei der 1. Bildungsweise als Zwischenprodukt entstehende

Benzoylazoïmid (27), $C_6H_5CON\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$, bildet farblose Prismen vom Schmp. 29—30°. Es greift die Schleimhäute stark an, explodirt beim Erhitzen, reagirt neutral. Reducirt beim Kochen ammoniakalische Silberlösung, nicht FEHLING'sche Lösung. Durch Kochen mit Säuren wird es nicht zerlegt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

Das bei der 3. Bildungsweise zunächst erhaltene

Diazohippuramid (30), $C_6H_5CONHCH_2CONH-N=N-OH$, wurde zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippurylhydrazin (27) gewonnen und deshalb als Nitrosohyppurylhydrazin fälschlich aufgefasst. Man stellt den Körper am besten direkt aus Hippursäureester dar. Er ist sehr reactionsfähig und verbindet sich mit den Repräsentanten fast aller organischen und unorganischen Körperklassen in zweierlei Weise:

Digitized by Google

1. entweder wird Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten (bei Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Anilin, Toluylendiamin, Diamid, Phenylhydrazin),

2. oder es entweicht Stickstoff (bei Einwirkung von Wasser, Alkohol, Aldehyd, Halogenalkyl, Halogen, Acidylhydrazin).

Der Körper bildet farblose Nadeln, die bei 98° schmelzen und sich in kaltem Wasser und Aether sehr schwer lösen. Seine alkalische Lösung fluorescirt blau. Es reagirt sauer. Reizt heftig zum Niesen.

Zur Darstellung des Azoïmids bedient man sich nach CURTIUS am vortheilhaftesten der Zersetzung des Diazohippuramids.

Darstellung (28). 1. Hippurylhydrazin wird in viel warmem Wasser unter Zugabe von etwas mehr als einem Molekül Natriumnitrit gelöst, auf 0° abgekühlt und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Die sich ausscheidende Verbindung, das Diazohippuramid, wird abgesaugt, gut ausgewaschen, in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und dann auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Die alkalische Lösung bringt man in einen Kolben, der mit einem Tropftrichter versehen und mit einem absteigenden Kühlen verbunden ist. Beim langsamem Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure zu der im Sieden gehaltenen Flüssigkeit destillirt das Azoïmid mit Wasserdämpfen über. Man lässt das Destillat in neutrale Silberlösung einfliessen und unterbricht die Operation, wenn in letzterer keine Fällung von Stickstoffsilber mehr eintritt. Das Silbersalz wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und kann bei 60°—70° ohne Gefahr getrocknet werden. Aus dem Silbersalz wird die Säure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und ihre Reinigung mittelst des Silbersalzes wiederholt. Beim Fractioniren des Gesammtdestillates erhält man zuerst eine 27 procentige Säure, welche weiter zu concentriren wegen Explosionsgefahr nicht rathsam ist. Durch mehrmaliges Fractioniren der wässrigen Lösung und Trocknen mit Chlorcalcium wird schliesslich die reine, wasserfreie Säure erhalten (31).

Bequemer und einfacher ist die unter 5. erwähnte Darstellungsweise:

Darstellung. 2. Man versetzt die rohe, durch Diazotiren von Amidoguanidinsalzen (s. ob.) erhaltene Lösung mit einer Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Natronhydrat, worauf momentan Spaltung und Stickstoffwasserstoffsäurebildung erfolgt. Dann säuert man an und kocht an einem kurzen Kühler mit vorgelegter Natronlauge, bis alle Stickstoffwasserstoffsäure überdestillir ist, was am Verschwinden ihres Geruches beim Oeffnen des Kolbens leicht erkannt wird. Die in der Vorlage enthaltene Lösung von Stickstoffnatrium liefert beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure reine, wasserhaltige Stickstoffwasserstoffsäure in nahezu berechneter Ausbeute. Explosionsgefahr ist bei der Destillation der verdünnten Säure bei vorsichtigem Arbeiten nicht vorhanden (31a).

Fast gefahrlos gelingt die Darstellung nach Methode 6, da hier das ziemlich beständige und ungefährliche Natriumsalz der Säure gebildet wird.

Darstellung. 3. Metallisches Natrium wird in Portionen von etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Grm. in grosse Porzellanschiffchen vertheilt und diese in einem Glasrohr, aus dem die Luft durch einen Strom von getrocknetem Ammoniakgas verdrängt ist, durch die Flammen eines Verbrennungsofen mässig erhitzt. Ist alles metallische Natrium in Natriumamid verwandelt, so bringt man das Glasrohr in ein angeheiztes Luftbad (Kanonenofen) und leitet durch dasselbe bei einer Temperatur von etwa 250° statt Ammoniakgas einen Strom von getrocknetem Stickoxydul. Das Stickstoffnatrium bildet sich dann langsam unter schwachem Aufblähen der Reactionsmasse, während Ammoniak entweicht. Hört die Entwicklung des letzteren auf, so ist die Reaction beendigt. Durch Destillation des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man dann in der bekannten Weise wasserhaltige Stickstoffwasserstoffsäure (31b).

Eigenschaften.

Das Azoïmid ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unerträglich riecht und sich mit Wasser und Alkohol mischt. Sie siedet unzer-

Digitized by Google

setzt bei + 37°. Sie explodirt ohne jede Veranlassung oft schon bei Zimmertemperatur mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung. Nach ihrem elektrischen Leitungsvermögen ist sie eine etwas stärkere Säure als Eisessig. Die Bildungswärme der gelösten freien Säure ergiebt sich nach BERTHELOT und MATIGNON (9) zu —61·6 Cal. Die Lösung der Säure sowie ihrer Salze haben auf lebende Organismen nach LÖW (32) eine intensive Giftwirkung. Abgesehen von ihrer Explosivität lässt sich die Stickstoffwasserstoffsäure in allen ihren Eigenschaften unmittelbar mit der Chlorwasserstoffsäure vergleichen. Sie ist eine starke einbasische Säure, bildet mit Ammoniakgas dichte Nebel von Stickstoffammonium und wird aus verdünnter salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat und Quecksilberoxydulnitrat, quantitativ als Stickstoffsilber resp. Stickstoffcalomel ausgefällt. Die concentrirte Säure scheint auch Gold und Silber unter Rothfärbung anzugreifen. Sie besitzt schwach reducirende Eigenschaften. Durch Abscheidung mit concentrirter Schwefelsäure kann man die Säure aus den Salzen nicht wasserfrei gewinnen, weil sie, anders wie Salzsäure, sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Gasentwicklung zersetzt. Ihre Neutralisationswärme gegen Ammoniak beträgt 83 K (9a).

Salze (28). Stickstoffnatrium (30) N_3Na. Das Salz wird durch Neutralisiren der freien Säure mit Natronlauge oder durch Zusatz von Natronhydrat zum Ammoniumsalz und Eindampfen auf dem Wasserbade hergestellt. Am besten gewinnt man es durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Benzoylstickstoff in alkoholischer Lösung:

$C_6H_5CON_3 + C_2H_5ONa = N_3Na + C_6H_5COOC_2H_5$. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Es reagirt schwach alkalisch und schmeckt salzig. Es explodirt nur bei hoher Temperatur unter glänzend gelber Lichterscheinung. Es ist sehr beständig.

Stickstoffammonium (30), N_4H_4. Erhält man durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Diazohippuramid mit Ammoniakgas und Fällen des alkoholischen Filtrates mit Aether,

$$C_6H_5CONHCH_2CONHN_2OH + 2NH_3 = C_6H_5CONHCH_2CONH_2 + H_2O + NH_4N\langle{N \atop N}.$$

Beim Fällen mit Aether scheidet es sich als weisses Pulver aus, das in siedendem absoluten Alkohol sich löst und beim Erkalten des Lösungsmittels in grossen farblosen Blättern auskrystallisirt, die nicht dem regulären System angehören. Aus Wasser gewinnt man es in wasserhellen, rasch verwitternden Prismen. Es reagirt schwach alkalisch, ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser und 80 procentigem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether oder Benzol. Es ist äussert flüchtig. Durch allmähliches Erwärmen auf eine 100° wenig übersteigende Temperatur lässt es sich sublimiren, bei raschem Erhitzen explodirt es heftig. Seine Lösungswärme (91) in Wasser beträgt 7·1 Cal., seine Neutralisationswärme 8·2 Cal. Seine Verbrennungswärme in comprimirtem Sauerstoff 163·3 Cal., seine Bildungswärme (fest) —25·3 Cal., (gelöst) — 32·3 Cal. Nach BACH (9a) wird seine Lösungswärme in Wasser ausgedrückt durch die Gleichung: $NH_3N_3H + aq. = NH_3N_3H \cdot aq. - 67·34$ K.

Stickstoffdiammonium, N_5H_5 (30). Man gewinnt die Verbindung durch Uebergiessen von Stickstoffammonium mit Hydrazinhydrat in berechneter Menge und Eindunsten auf flacher Schaale im Exsiccator. Auch durch Zusatz von Hydrazinhydrat zu concentrirter wässriger Stickstoffwasserstoffsäure, bis Lackmus stark gebläut wird, und nachherigem Stehenlassen der Lösung über Kali und Schwefelsäure kann sie erhalten werden. Sie krystallisirt in grossen, glasglänzendan Prismen, die anisotrop sind, gegen 50° schmelzen und äusserst hygroskopisch sind. In siedendem Alkohol ist der Körper schwer löslich. Die Krystalle sind sehr leicht flüchtig und brennen angezündet ruhig ab, wobei das sich entwickelnde Wasserstoffgas seine reducirende Kraft auf Metallflächen, auf welchen die Verbrennung vor sich geht, ausübt und die Flächen von Oxyd säubert. Bei raschem Erhitzen oder Entzündung mittelst Knallsalzen tritt Explosion ein.

Digitized by Google

Stickstoffbarium (28,) N_6Ba, glänzende, harte, anisotrope Krystalle, erhalten durch Neutralisiren von Stickstoffwasserstoffsäure mit Bariumhydrat. Leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. Verpufft ohne heftige Detonation mit grünem Licht. Seine Neutralisationswärme beträgt N_3H aq. + $\frac{1}{2}$BaO aq. = $N_3 \frac{Ba}{2}$ aq. + 10 Cal. (9).

Stickstoffsilber, N_3Ag. Winzige, anisotrope Krystallprismen, die bei 250° schmelzen und sehr heftig mit grüner Lichterscheinung explodiren. Sie sind unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in concentrirten Mineralsäuren.. Durch siedendes Wasser werden sie nicht zerlegt, aber durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Aus ihrer Lösung in Ammoniak krystallisiren sie wieder unverändert aus.

Stickstoff-Kupfer und -Eisenoxydul bilden unlösliche, rothe, krystallinische, sehr explosive Niederschläge.

Stickstoffquecksilberoydul (Stickstoffcalomel), N_3Hg. Entsteht beim Neutralisiren der Säure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es bildet weisse, mikrokrystallinische, anisotrope Nädelchen, die sich am Lichte gelb färben und nicht so leicht wie das Silbersalz explodiren. Mit Ammoniakwasser liefert das Salz eine schwarze unlösliche Verbindung.

Stickstoffblei, N_6Pb. Fällt aus der Natrium- oder Ammoniumsalzlösung auf Zusatz von Bleiacetat. Im Ueberschuss des Fällungsmittels löst es sich. Es löst sich in Wasser schwerer, als Chlorblei. Es krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen, die bei schwachem Erwärmen schon heftig explodiren. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser entwickelt es Azoïmid und scheidet eine nicht mehr explosive Bleiverbindung ab. Auch mit warmer Essigsäure entwickelt es Stickstoffwassersäure. In concentrirtem wässrigem Ammoniak ist es unlöslich.

Das Hydroxylamin, NH_3O.

Das Hydroxylamin oder Oxyammoniak oder vielmehr dessen Salze wurden im Jahre 1865 von W. Lossen (33) gelegentlich der Untersuchungen der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Salpetersäureäthylester entdeckt. Hydroxylamin entsteht ganz allgemein bei geeigneter Reduction von Salpetersäure und anderen Stickstoffoxyden, sowie bei der Reduction von gewissen Nitroverbindungen der Fettreihe.

Die Darstellungsweise nach Lossen ist folgende (33):

5 Gewichtstheile Salpetersäureäther werden mit 12 Gewichtstheilen Zinn und 50 Gewichtstheilen wässriger Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·124 gemischt. Nach kurzer Zeit tritt starke Erwärmung ohne erhebliche Wasserstoffentwicklung ein. Nach beendigter Einwirkung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingeengt. Es krystallisirt zuerst hauptsächlich Salmiak aus, zuletzt das in Wasser sehr leicht lösliche salzsaure Hydroxylamin, welches von Salmiak durch Behandeln mit Platinchlorid, mit dem es eine schwerlösliche Verbindung giebt, getrennt werden kann.

Vortheilhafter wird es dargestellt, wenn man Stickoxydgas durch 4 bis 6 zusammenhängende Kolben leitet, in welchen aus verdünnter Salzsäure mittelst Zinn oder Blei Wasserstoff entwickelt wird (34), oder wenn man 200 Grm. salpetersaures Ammonium (35) oder besser Natriumnitrat (36) mit 2170 Grm. Salzsäure vom specifischen Gewicht 1·12 übergiesst, in 3 bis 4 Portionen 552 Grm. Zinn hinzufügt und besonders im Anfange jegliche Erwärmung des Gemisches durch sorgfältige Kühlung vermeidet. Bei der Reduction von Salpetersäure (37) sowie von salpetriger Säure und deren Salzen (41) mittelst Zinn und concentrirter Salzsäure kann das Zinnoxydul nach Fremy mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt werden, das Filtrat wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand wie oben beschrieben behandelt (39). Eine Reduction zu Hydroxyalmin findet auch statt, wenn man hydroschweflige (42) schweflige Säure, Schwefelwasserstoff (45), Schwefelmetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Natriumamalgam (38) auf Salpetersäure oder salpetrige Säure resp. deren Salze einwirken lässt. Bei der Electrolyse von Kalium- oder Natriumnitrit wurde ebenfalls das Entstehen von Hydroxylamin nachgewiesen (40). Die Anwendung von Zink bei der Reduction wurde von Lossen (37) wegen der bis zur

Digitized by Google

Ammoniakbildung schreitenden Reaction für unstatthaft bei der Hydroxylamindarstellung erklärt, während andere die Verwendung von Zink, Cadmium, Magnesium und Aluminium bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure für nicht störend erachten (43). Hydroxylamin kann ferner durch Einwirkung von schwefligsauren auf salpetrigsaure Alkalien gewonnen werden, indem sich unter geeigneten Versuchsbedingungen (46) erst hydroxylamindisulfonsaures Salz, welches leicht in monosulfonsaures übergeht, bildet. Das hydroxylaminmonosulfonsaure Kalium wird schon durch Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Hydroxylamin gespalten (44). Die DUMREICHER'sche Methode der Darstellung durch Reduction von Salpetersäureäther mit Zinnchlorür ist von V. MEYER (47) vereinfacht worden, der so ein von ungebundener Salzsäure und Eisenchlorid freies, allerdings etwas Salmiak haltiges, salzsaures Hydroxylamin erhielt, das sich als sehr haltbar beim Aufbewahren erwies. Der leicht eintretenden Zersetzung des Salzes in Salzsäure und Salmiak kann am besten vorgebeugt werden, indem man die Gefässe mit dem Hydroxylaminsalz unter Glasglocken offen neben Aetzkalk aufbewahrt. Selbst unreine Präparate bleiben dann unzersetzt (48).

Hydroxylamin bildet sich auch beim Erhitzen gleicher Volumina Nitromethan und rauchender Schwefelsäure (49) am Rückflusskühler neben Kohlenoxyd nach der Gleichung $2CH_3NO_2 + SO_2(OH)_2 = 2CO + (NH_3O)_2H_2SO_4$, oder beim Erhitzen von Nitromethan, Nitroäthan, Nitrobutan mit Salzsäure auf 150° im Einschmelzrohr neben Ameisensäure resp. Essigsäure, Propionsäure (50). Es entsteht auch bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Dinitropropan (50) und Dinitrobutan (51) neben Aceton resp. Aethylmethylketon, auf Aethylnitrolsäure (52) neben Essigsäure, auf Nitroform (52), auf Mono- und Dinitroheptylsäure (53) neben Methylisopropylketon und Kohlensäure, sowie bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitroäthan (54). Nach CARSTANJEN und EHRENBERG (55) bildet es sich beim Eintragen von Knallquecksilber in erwärmte concentrirte Salzsäure neben Kohlensäure und wenig Blausäure. Nimmt man anstatt Salzsäure etwa Brom- oder Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so erfolgt stets neben Hydroxylamin- noch Ammoniakbildung (56). Das Auftreten von Blausäure bei der Reaction wird von manchen Forschern (58) bestritten und nur bei der Anwendung von verdünnterer Säure zugestanden (57). Nachdem jetzt E. BECKMANN (59) eine gefahrlose Methode zur Gewinnung von Knallquecksilber angegeben hat, wird alles Hydroxylamin nach diesem Verfahren dargestellt, durch welches der Preis des Produktes auf den 4. Theil reducirt worden ist. 250 Grm. Quecksilber liefern im Durchschnitt 100 Grm. Hydroxylaminsalz.

Das Hydroxylamin war bis auf die jüngste Zeit nur in Lösung und in Form seiner Salze bekannt. Neuerdings ist es CRISMER gelungen, aus Zinkchloridbihydroxylamin freies Hydroxylamin in krystallinischem Zustande zu erhalten.

Zinkchloridbihydroxylamin (60), $ZnCl_2 2NH_2OH$, gewinnt man durch Eintragen von Zinkoxyd in eine kochende alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat. Versetzt man dies wohlgetrocknete Zinkchloridbihydroxylamin mit frischdestillirtem, entwässertem Anilin und destillirt die Mischung aus dem Wasserbade unter 20 Millim. Druck, so geht Hydroxylamin als stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die rasch zu grossen, farblosen Blättern erstarrt, welche vor Berührung mit feuchter Luft geschützt, durch entwässerten Aether von Anilin frei gewaschen werden. An der Luft ziehen die Krystalle begierig Wasser an und verflüchtigen sich.

LOBRY DE BRUYN hat durch vorsichtig geleitete Zersetzung von Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung mittelst Natriummethylat krystallisirtes Hydroxylamin erhalten, welches sehr hygroskopisch war und bei 27·5° schmolz. Die Flüssigkeit löst Salze auf. Die freie Base war geruchlos und schwerer als Wasser und zersetzte sich unter hellblauer Flammenerscheinung beim Erhitzen auf Platinblech (61).

Zerlegt man das schwefelsaure Salz mit der berechneten Menge Barythydrat, so erhält man eine wässrige, durch Behandeln mit alkoholischem Kali eine weingeistige Lösung von Hydroxylamin. Die wässrige Lösung ist geruchlos und zersetzt sich beim Destilliren theilweise unter Ammoniakbildung, während ein grosser Theil unzersetztes Hydroxylamin übergeht. Hydroxylamin ist eine Base, die sich mit Säuren zu Salzen verbindet. Es reagirt alkalisch, wenn diese Reaction nicht

Digitized by Google

vielleicht von einem beständigen Ammoniakgehalt der Lösung herrührt. Seine alkoholische Lösung röthet die Haut und reizt sie schmerzhaft. Hydroxylamin fällt nicht die Lösungen der Erdalkalisalze, erzeugt aber in Lösungen von Thonerde und Verbindungen der Schwermetalle Niederschläge, die mit Ausnahme des Kobaltniederschlages im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind (37). Es wirkt reducirend auf die Lösungen vieler Metallsalze ein. So wird FEHLING'sche Lösung unter Ausscheidung von Cu_2O reducirt, während sich Stickoxydul entwickelt (63). Ammoniakalische Kupferlösung wird durch Hydroxylamin entfärbt; durch Kalilauge wird aus dieser Lösung ein gelber Niederschlag gefällt. In wässriger Kupfervitriollösung erzeugt Hydroxylamin einen schön grasgrünen, sehr veränderlichen Niederschlag. Derselbe wird rasch schmutzig kupferfarben und löst sich in überschüssigem Hydroxylamin auf, indem die Flüssigkeit farblos wird. An der Luft scheidet sich aus dieser Lösung sehr bald ein schmutzig grüner Niederschlag ab, der sich, so lange Hydroxylamin im Ueberschuss vorhanden ist, beim Umschütteln oder schwachem Erwärmen wieder löst. Fügt man einen Tropfen Kalilauge oder Barytwasser hinzu, so entsteht sofort eine orangegelbe Fällung, die wohl Kupferoxydulhydrat ist. Der mit alkoholischer Hydroxylaminlösung in der Kupfersulfatlösung entstehende grüne Niederschlag ist zwar weniger veränderlich, aber meist durch Kupfersulfat verunreinigt; durch einen grossen Ueberschuss an alkoholischem Hydroxylamin wird er lasurblau, färbt sich aber beim Trocknen über Schwefelsäure wieder grün. Kocht man die Niederschläge mit Wasser, so wird unter Gasentwicklung Kupferoxydul gebildet (37). Goldsalze werden reducirt, Quecksilberchlorid wird zu Calomel und schliesslich zu Quecksilber, Silbernitrat zu metallischem Silber reducirt. Eine hydroxylaminhaltige Lösung von neutralem chromsaurem Kali färbt sich beim Erwärmen dunkel und scheidet auf Zusatz von wenig Schwefelsäure unter Gasentwicklung einen braunen Niederschlag ab, der sich in mehr Schwefelsäure auflöst (37). Die Reduction findet nicht nur in alkalischer, sondern auch in saurer und neutraler Lösung verschiedener Metalloxyde statt. Beim Eindampfen von Kupfersulfat mit salzsaurem Hydroxylamin scheidet sich Cu_2Cl_2 ab, während als Oxydationsprodukte des Hydroxylamins Stickstoff und Stickoxydul auftreten (62). Bei der Metallsalzreduction entstehen Hydroxylamindoppelsalze, so mit Platinchlorid ein der REISET'schen Base entsprechende Verbindung $4NH_3OPtCl_2$ (62). Beim Behandeln von Hydroxylamin mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung entsteht nicht Stickoxydul, sondern Salpetersäure. Schwefelsaures Hydroxylamin wird hierbei quantitativ zu Schwefelsäure und Salpetersäure, salzsaures Salz zu Salzsäure und Salpetersäure oxydirt. In alkalischer Lösung verhält sich Wasserstoffsuperoxyd wie die andern Oxydationsmittel, doch tritt immer etwas salpetrige Säure als Oxydationsprodukt auf. Letzteres vermochte C. WURSTER (64) auch bei der Oxydation des Hydroxylamins mittelst Kupfersulfat und Barytwasser nachzuweisen. Von nascirendem Wasserstoff wird Hydroxylamin nur langsam angegriffen und erst beim Erhitzen theilweise in Ammoniak verwandelt; selbst Zusatz von fein vertheiltem Platin beschleunigt nicht die Zersetzung. Versetzt man aber die Lösung mit wässrigem Platinchlorid und lässt dann Wasserstoff einwirken, so findet unter Platinabscheidung rasch Ueberführung des salzsauren Hydroxylamins in Salmiak statt (50).

Durch salpetrige Säure wird Hydroxylamin in Stickoxydul und Wasser, durch concentrirte Alkalien in Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul zerlegt (37). Nach

Digitized by Google

den thermochemischen Untersuchungen BERTHELOT's (65) ergaben sich folgende Wärmetönungen:

$$N, H_3, O = NH_3O \text{ (gelöst)} = 23\cdot7 \text{ Cal. oder nach neuesten Forschungen } 23\cdot4 \text{ Cal. (66) (THOMSEN } 24\cdot3 \text{ Cal.).}$$

$$NH_3O = \tfrac{2}{3}N + \tfrac{1}{3}NH_3 + H_2O = 57 \text{ Cal.}$$

$$NO + H_3 = NH_3O \text{ (gelöst)} = 67 \text{ Cal.}$$

$$NH_3 \text{ (gelöst)} + O = NH_3O \text{ (gelöst)} = -11\cdot4 \text{ Cal.}$$

$$NH_3 \text{ (Gas)} + O = NH_3O \text{ (gelöst)} = -2\cdot5 \text{ Cal.}$$

$$NH_3O \text{ (gelöst)} + H_2 = NH_3 \text{ (gelöst)} + H_2O = 80\cdot4 \text{ Cal.}$$

Bei der Zersetzung des Hydroxylamins in Stickstoff, Wasserstoft und Wasser werden 45·2 Cal. entwickelt.

Weil die Oxydation des Ammoniaks zu Hydroxylamin Wärme absorbirt, während sonst bei Ueberführung von H in (OH) stets viel Wärme entwickelt wird, will BERTHELOT die Existenz einer Hydroxylgruppe im Hydroxylamin in Abrede stellen. Auch noch einige andere Thatsachen sprechen für BERTHELOT's Ansicht, so das Auftreten von Stickoxydul bei der Oxydation, die Synthese aus Stickoxyd und Wasserstoff (34), die Bildung aus Nitromethan und Schwefelsäure neben Kohlenoxyd. Die Existenz von 3 isomeren Alkylderivaten stimmt, wenn man nicht mit LOSSEN (67) die gewagte Annahme machen will, dass die 3 Valenzen des Stickstoffs hier ungleichwerthig seien, ebenfalls nicht auf die Formel NH_2OH. Man muss dieselbe deshalb entweder verdoppeln zu $\begin{matrix} NH_2\cdot OH \\ \| \\ NH_2\cdot OH \end{matrix}$ oder dem Hydroxylamin die DONATH'sche (63) Formel $H_3N\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}NH_3$ geben.

Eingehendere Erörterungen über die Constitution des Hydroxylamins eignen sich der Natur der Sache nach besser bei Besprechung seiner organischen Derivate.

Das Hydroxylamin oder Oxyammoniak verbindet sich direkt mit Säuren zu Oxyammoniumsalzen, welche den Ammoniumsalzen an die Seite gestellt werden können. Dieselben sind mit Ausnahme des neutralen phosphorsauren Salzes in Wasser und verschieden von den Ammoniumsalzen auch in Weingeist löslich. Sie krystallisiren alle wasserfrei und zersetzen sich beim Erhitzen unter stürmischer Gasentwicklung. Ammoniak setzt aus den Salzen das Hydroxylamin in Freiheit, zerstört dieses aber nur langsam (65), während die Alkalihydrate rasch eine Zersetzung der Base herbeiführen. Carbonate und Hydrate der Alkalien und Erdalkalien machen die Base schon bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren Salzen frei, während Magnesia erst beim Kochen eine concentrirte Lösung salzsauren Hydroxylamins zerlegt. Nach FREMY reduciren die Salze in saurer wie neutraler Lösung Uebermangansäure und Jodsäure.

Salzsaure Salze. 1. Neutrales Salz, NH_3OCl, krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen, welche bei 151° schmelzen und hierbei rasch in Wasser, Salzsäure, Salmiak, Stickstoff und Stickoxydul zerfallen. Auch trocknes Salz liefert nach dem Zerreiben stets ein feuchtes Pulver (68). Ganz trocken löst es sich schwer in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Bei der Lösung in Wasser tritt bedeutende Temperaturerniedrigung ein, indem bei 24° — 3·31 Cal. absorbirt werden. Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins mit Chlorwasserstoff beträgt nach THOMSEN (69) 18·50 Cal. Nach BERTHELOT treten bei verschiedenen Reactionen folgende Wärmetönungen auf:

Digitized by Google

NH_3O (gelöst) + HCl (bei 24°) . . . = 9·2 Cal.
N, H_3, O . + HCl (verdünnt) . . . = 39·5 Cal.
N, H_4, O, Cl . . . . = 75·5 Cal.
NH_3HCl (fest) + O = NH_3OClH, (kryst.) = — 15·1 Cal. (65).

Durch salzsaures Hydroxylamin und Aetzkali kann man aus Silbernitratchlorid, -bromid und -jodid, aus Lösungen der Silberhalogene in Natriumthiosulfat, sowie aus Kaliumsilbercyanid das Silber quantitativ metallisch abscheiden (70). Die Salzsäure in einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin lässt sich mit völlig kohlensäurefreiem Normalnatron unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titriren, da Hydroxylamin ohne Reaction auf Phenolphtaleïn ist (71). Mit Platinchlorid liefert es keine Verbindung constanter Zusammensetzung (37). Versetzt man eine concentrirt wässrige Lösung des Salzes mit einer alkoholischen Lösung entsprechender Mengen von Hydroxylamin, so scheidet sich

2. das saure Salz, $(NH_3O)_2HCl$, in Blättchen oder Nadeln aus. Grössere rhombische Prismen erhält man beim Auflösen des Salzes in möglichst wenig Wasser bei niederer Temperatur und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure. Das Salz schmilzt bei 85° unter Zersetzung. Es ist sehr hygroskopisch. In Alkohol ist es wenig löslich (72). Aus den Mutterlaugen des Salzes erhält man auf Alkoholzusatz

3. das zweidrittelsaure Salz, $(NH_3O)_3(HCl_2)$. Dasselbe bildet sich auch bei gleichzeitigem Auflösen des neutralen und sauren Salzes. Es bildet rhombische, flächenreiche Krystalle, bei 95° schmelzen, sich bei höherer Temperatur zersetzen, sehr hygroskopisch und schwer löslich in Alkohol sind. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung fällt Alkohol das saure Salz, $(NH_3O)_2HCl$ (72).

Die Lösungen des halbsauren und zweidrittelsauren Salzes zeigen die Eigenschaften der Lösung des freien Hydroxylamins. Mit Platinchlorid (73) geben sie die Verbindung $(4NH_3O)PtCl_2$.

Schwefelsaures Hydroxylamin, $(NH_3O)_2H_2SO_4$, krystallisirt aus Wasser nach v. Lang in monoklinen, nach Dathe in triklinen Prismen, welche nach Lossen bei 170°, nach Preibisch schon bei 140° unter Zersetzung schmelzen. Es bildet den Alaunen analoge, regulär krystallisirende Doppelsalze (73). In trockenem Zustande zerrieben, bildet es doch stets ein feuchtes Pulver (68).

Salpetersaures Hydroxylamin, $NH_3O{\cdot}NO_3H$. Stellt einen schön krystallisirten Körper dar, der bei 48° schmilzt, leicht überschmelzbar und sehr hygroskopisch ist. In absolutem Alkohol löst sich das Salz leicht. Es zersetzt sich bei 100°, wobei (37) 50·3 Cal. verbraucht werden. Seine Lösungswärme in Wasser beträgt 5·9 Cal., seine Neutralisationswärme 9·2 Cal. (66).

Orthophosphorsaures Hydroxylamin, $(NH_3O)_3PO_4H_3$. Ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich deshalb aus der Lösung eines anderen Salzes auf Zusatz von Natriumphosphat ab. Es bildet federförmige Krystallaggregate, deren Lösung in Wasser beim Eindampfen Hydroxylamin verliert (37).

Mit unterchloriger Säure zersetzt sich das Hydroxylamin, indem der jedenfalls primär gebildete Ester, H_2NOCl, im *status nascens* in Stickstoff, Chlor und Wasser zerfällt (74).

Von den Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallchloriden wurden bisher $ZnCl_2 2NH_2OH$, $CdCl_2 2NH_2OH$ und $BaCl_2 2NH_2OH$ dargestellt.

Das Hydroxylamin und seine Salze sind intensiv wirkende Gifte. Unter die Haut gespritzt, bewirken sie heftige Erregung, Collaps, Chokoladenfärbung des Blutes. Mit Körperblut gemischt, bildet Hydroxylamin salpetrige Säure (75). Salzsaures Hydroxylamin in die Venen gespritzt, vermindert den Blutdruck (76). Den Blutfarbstoff verwandelt es in Methaemoglobin und wirkt lähmend auf das Nervensystem (77). Entgegen O. Löw (78), welcher die Giftwirkung auf Algen, Schimmel, Spaltpilze, Hefepilze etc. prüfte, erklären viele Forscher die verderblichen Folgen der Einspritzung von Hydroxylamin durch dessen Uebergang in salpetrige Säure und Salpetersäure. Auch der Einfluss des Hydroxylamins auf das

Digitized by Google

Wachsthum der Pflanze ist untersucht worden; in stark verdünnten Lösungen wirkt es antiseptisch (79).

Nachweis des Hydroxylamins. Zum Nachweise des Hydroxylamins dient sein Verhalten gegen mit etwas Kupferlösung versetzte Natronlauge. Eine Spur eines Hydroxylaminsalzes ruft in dieser sofort einen gelben Kupferoxydulniederschlag hervor (LOSSEN).

Quantitative Bestimmung. In Folge seiner leichten Angreifbarkeit durch Oxydationsmittel lässt sich das Hydroxylamin auf maassanalytischem Wege bestimmen. Durch Kochen mit sehr viel überschüssiger Ferrisulfatlösung, die etwas freie Schwefelsäure enthält, wird alles Hydroxylamin in Stickoxydul übergeführt. Das gebildete Eisenoxydulsalz wird mit Chamäleonlösung titrirt (44). Mit FEHLING'scher Lösung lässt es sich ebenfalls bestimmen, indem die Reaction nach der Gleichung verläuft: $2NH_3O + 4CuO = 2Cu_2O + N_2O + 3H_2O$. In der Regel bestimmt man es durch Titriren mit Jodlösung, wobei man zur Neutralisation der auftretenden Jodwasserstoffsäure Natriumphosphat oder besser noch Magnesia verwendet und mit Hyposulfitlösung zurücktitrirt. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung $2NH_3O + 2J_2 = N_2O + H_2O + 4HJ$ (73). T. HAGA macht auf den Einfluss der Verdünnung, der Gegenwart von Natriumsalzen und von Kohlensäure auf die Titration des Hydroxylamins mittelst Jod aufmerksam (80).

MAUMENÉ erhielt durch Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Ammoniumoxalat und Uebermangansäure in wässriger Lösung ein Oxyd von der Zusammensetzung $(NH_3)_2O$, das er Chydrazaïn nannte. Das Chlorhydrat desselben ist mit dem des Hydroxylamins isomer. Das Oxyd giebt ein Platinchloriddoppelsalz. Ueber das Verhalten dieses Oxyds zum Hydroxylamin ist nichts näheres bekannt (81).

Stickstoff und Halogene.*) Der Stickstoff verbindet sich mit den Halogenen nur auf indirektem Wege zu sehr unbeständigen Verbindungen, welche sich unter Explosion leicht zersetzen. Die Zusammensetzung mancher dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt.

Fluorstickstoff, NFl_3(?). Diese Verbindung will WARREN (1) erhalten haben, als er einen ziemlich starken elektrischen Strom durch eine concentrirte Lösung von Ammoniumfluorid hindurchgehen liess. Er bemerkte ölige Tropfen, die bei Berührung mit der Anode, einem dünnen Golddrahte, heftig explodirten. Eine Analyse des Oeles war unausführbar, weil es sich schon in Berührung mit Glas zersetzte.

Chorstickstoff. Der Chlorstickstoff ist von DULONG (2) im Jahre 1812 und unabhängig von diesem Forscher kurze Zeit darauf von DAVY (3) entdeckt

*) 1) Chem. News 1887, Bd. 55, pag. 289. 2) SCHWEIGGER, Journ. 8, pag. 302; GILB. Ann. 47, pag. 43. 3) Philos. Trans. 1813, pag. 1 u. 242; GILB. Ann. 47, pag. 51. 4) PORRET, WILSON u. KIRK, GILB. Ann. 47, pag. 56 u. 69. 5) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., Bd. 2, 2. Abth., pag. 137. 6) Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 236; Journ. f. pr. Chem. 41, pag. 137. 7) V. SCHWARZENBACH, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 8, pag. 1231. 8) Journ. f. pr. Chem. 68, pag. 374; GORUP-BESANEZ, 2. Aufl. 1866, 1, pag. 219. 9) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 21, pag. 26. 10) SERULLAS, Ann. Chim. Phys. 69, pag. 75; SCHWEIGG. Journ. 58, pag. 224; POGG. Ann. 17, pag. 304. 11) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 21, pag. 751. 12) Compt. rend. 69, pag. 150. 13) Ann. chim. phys. (3) 15, pag. 82; Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 116. 14) Chem. Soc. Qu. Journ. 7, pag. 51; Jahresber. 1854, pag. 317. 15) Ann. Chim. Phys. 69, pag. 75. 16) CALIRE DEVILLE u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 69, pag. 150; THOMSON, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 4, pag. 922. 17) MILLON, Ann. Chim. Phys. 69, pag. 75; BERZELIUS, Jahresber. 19, pag. 210. 18) BAKHUIS ROOZEBOOM, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, pag. 2398. 19) Ann.

Digitized by Google

worden. Beide erlitten bei der Untersuchung des Körpers, dessen gefährliche Wirkungen sie nicht kannten, erhebliche Verletzungen. Chlorstickstoff bildet sich beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Ammoniumsalzen starker Säuren, so z. B. in eine Salmiaklösung. Die Reaction verläuft bei einer Temperatur von ca. 30°.

Man stülpt zur möglichst gefahrlosen Darstellung des Chlorstickstoffs (4) eine Flasche, welche mit Chlorgas gefüllt ist, mit der Oeffnung nach unten in eine mit einer 2 proc. wässrigen Salmiaklösung von 32° Temp. gefüllte Schale. Indem das Chlorgas absorbirt wird, steigt die Flüssigkeit allmählich in die Flasche und nach einiger Zeit sammeln sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in der Flasche Oeltropfen, die, wenn sie eine genügende Grösse und Schwere erlangt haben, heruntersinken. Sie fallen hierbei in ein unter die Oeffnung der Flasche gesetztes Bleischälchen, welches man mittelst einer Zange nach dem Ansammeln einer gewünschten Quantität Chlorstickstoff vorsichtig unter Vermeidung von Erschütterungen heraushebt. Man wählt ein Bleischälchen, weil dasselbe bei etwa eintretender Explosion nur platt gedrückt wird, sodass keine Verletzung durch umherfliegende Splitter erfolgen kann. Der ganze Apparat ist von einer schützenden Hülle umgeben (5).

Chlorstickstoff bildet sich nach BÖTTGER und KOLBE (6) auch bei der Elektrolyse von Salmiaklösung am positiven Pol, durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf unterchlorige Säure, $NH_4Cl + 3HClO = HCl + 3H_2O + NCl_3$, oder beim Eintragen von pulverigem $HgClNH_2$ in Chlorgas (7).

Eigenschaften. Der Chlorstickstoff ist ein gelbes, schweres Oel vom spec. Gew. 1·653, das bei —40° noch nicht erstarrt und bei 71° sich destilliren lässt. Es hat einen eigenthümlichen, die Augen und Schleimhäute heftig reizenden Geruch. Bei Erschütterungen, bei Berührung mit einigen Körpern, bei Temperaturerhöhungen über 90°, oft auch durch alleinige Einwirkung des Lichtes explodirt es mit furchtbarer Heftigkeit.

Um die explosiven Eigenschaften der Verbindung zu demonstriren, kann man nach der oben erwähnten Darstellungsweise wenige Tröpfchen in dem Bleischälchen ansammeln und durch Berührung mit einer in Terpentinöl getauchten Feder zur Explosion bringen oder hierbei auch die Darstellungsweise durch Elektrolyse von Salmiaklösung benützen. Man setzt zu diesem Zwecke in eine mit bei 35° gesättigter Salmiaklösung gefüllte Schale einen dieselbe Salzlösung enthaltenden Glascylinder, der oben offen, unten aber mit einer Blase überspannt ist. Auf die Lösung im Cylinder giesst man eine dünne Schicht Terpentinöl. Führt man nun in geeigneter Weise die Elektrolyse aus, so steigt der gebildete Chlorstickstoff theilweise in kleinen Tröpfchen in die Höhe und verpufft bei Berührung mit der Terpentinölschicht (8).

Neuerdings hat V. MEYER (9) diesen Versuch derart modificirt, dass man die heftige Explosion von Chlorstickstoff in gefahrloser Weise demonstriren kann.

---

chem. 230, pag. 212—221. 20) BUNSEN, Ann. chem. pharm. 84, pag. 1. 21) SERULLAS, Ann. chim. phys. 42, pag. 200; POGG. Ann. 17, pag. 304; SCHWEIGG. Journ. 58, pag. 228. 22) GLADSTONE, Chem. Soc. Qu. Journ. 4, pag. 34; 7, pag. 51; Pharm. Centrbl. 1854, pag. 56. 23) STAHLSCHMIDT, POGG. Ann. 119, pag. 421. 24) PLAYFAIR, Chem. Gazz. 1851, pag. 261. 25) MILLON, Ann. chim. phys. 69, pag. 78. 26) ANDRÉ, Journ. Pharm. 22, pag. 137. 27) STAS, Ges. der Proport. Leipzig 1867, pag. 138. 28) MARCHAND, Journ. f. pr. Chem. 19, pag. 1. 29) CHAMPION u. PELLET, Bull. soc. chim. (2) 24, pag. 447. 30) Dieselb., Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 5, pag. 831; 8, pag. 1470. 31) SCHÖNBEIN, Journ. f. pr. Chem 84, pag. 401. 32) BINEAU, Ann. chim. phys. (3) 15, pag. 71; Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 116; Ann. Chem. Pharm. 56, pag. 209. 33) HUSSON jun., Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 5, pag. 830. 34) Ann. Chem. Pharm. 78, pag. 234; Journ. f. pr. Chem. 64, pag. 83. 35) Lehrb. d. anorg. Chem. 1877, pag. 293. 36) Compt. rend. 97, pag. 526. 37) MILLON, Journ. f. pr. Chem. 17, pag. 1.

Digitized by Google

Der Chlorstickstoff wird von einigen Körpern unter heftiger Explosion zersetzt, während andere, oft ganz ähnliche Substanzen ihn überhaupt nicht oder nur ganz allmählich angreifen, wobei oft auch Stickstoff und Chlor sich entwickeln. Zu ersteren Körpern gehören Arsen und Selen (10) in pulverisirtem Zustande, Phosphor und dessen nicht Phosphoroxyde enthaltende Verbindungen, concentrirtes wässriges Ammoniak, concentrirte Alkalilösungen, Cyankalium, Fette, Oele, Terpentinöl, Kautschuk und einige Harze. Ohne jede Einwirkung sind Schwefel, verdünnte Mineralsäuren, Blutlaugensalz, Zinn, Zink, Metallsulfide, Kohle, Luft, Aethylen, Weingeist, Aether, Zucker, Eiweiss, Benzoësäure. Schwefelkohlenstoff verlangsamt, ja hindert oft die explosive Wirkung anderer Stoffe. Allmähliche Zersetzung bewirken einige Metalle, wie Quecksilber, verdünnte Lösungen der Alkalien und Erdalkalien, concentrirte Salpetersäure, Salzsäure und Wasser. Concentrirte Salzsäure giebt mit Chlorstickstoff Salmiak unter Entwicklung von Chlor. Mit verdünntem Ammoniak zerfällt er in Salmiak und Stickstoff. Er löst sich in Phosphorchlorür und Chlorschwefel.

Wegen der explosiven Eigenschaften des Chlorstickstoffs konnten seine Analysen bis vor kurzem nur auf indirektem Wege ausgeführt werden, weshalb seine Zusammensetzung auch nur wenig genau erforscht war. Erst in neuester Zeit ist es GATTERMANN (11) gelungen, Chlorstickstoff selbst abzuwägen und so bekannte Mengen der Analyse zu unterwerfen. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass die abweichenden Resultate früherer Forscher hauptsächlich darin ihren Grund haben, dass bei den verschiedenen Darstellungsweisen verschieden zusammengesetzte Chlorstickstoffe entstehen. Seine Untersuchungen beziehen sich nur auf den durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak erhaltenen Chlorstickstoff. Derselbe enthält, nachdem er sorgfältig durch Waschen mit Wasser und Hindurchblasen eines Luftstromes von allem überschüssigem Chlor befreit und durch staubfreies Chlorcalcium getrocknet ist (Operationen, die der Körper bei den vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln sehr wohl erträgt), wie die Zersetzung mit concentrirtem Ammoniak und Bestimmung des Chlorgehaltes mittelst Salpetersäure ergab, stets noch geringe Mengen Wasserstoff, ist also ein mit den Umständen wechselndes Gemisch mehrerer verschieden hoch chlorirter Ammoniake. Die Darstellung reinen Chlorstickstoffs der Zusammensetzung NCl_3 gelang jedoch, wenn man über mit wenig Wasser überschichteten Chlorstickstoff einige Zeit einen mässig starken Chlorstrom leitete und das Oel dann, wie oben beschrieben, analysenrein machte. Die Analyse ergab 89·10$\%$ Chlor, während NCl_3 89·17$\%$ verlangt. GATTERMANN glaubt, dass der nach BALARD's Methode aus unterchloriger Säure und Salmiak dargestellte Chlorstickstoff, bei welcher Chlor stets im Ueberschuss vorhanden ist, die ihm von SAINTE-CLAIRE DEVILLE und HAUTEFEUILLE (12) gegebene Zusammensetzung NCl_3 in der That besitze. DULONG kam zu derselben Formel, als er den Chlorstickstoff in einem mit Wasser vollgefüllten Kolben durch Kupfer zersetzte, wobei nur Kupferchlorür und Stickstoff entstand. DAVY gelangte durch Zersetzen des Körpers mittelst Quecksilber und Salzsäure zu einem Volumenverhältniss von 4 Thln. Cl zu 1 Thle. N. PORRET, WILSON und KIRK, welche fanden, dass Chlorstickstoff nahezu dasselbe specifische Gewicht wie eine gewisse Auflösung von rothem schwefelsaurem Eisen habe, wogen in einem calibrirten spritzenähnlichen Gefässe eine Quantität letzterwähnter Lösung und sogen dann in dasselbe Gefäss Chlorstickstoff ein, dessen Gewicht für die Analyse so ungefähr ermittelt war; sie fanden die Zusammensetzung zu 87·32$\%$ Cl, 11·76$\%$ N und 0·92$\%$ H. BINEAU zer-

Digitized by Google

setzte ungewogene Mengen Chlorstickstoff durch arsenige Säure und stellte für den Körper die Formel NCl_3 auf, wurde aber von GLADSTONE (14) widerlegt, der die Zusammensetzung N_2Cl_5H fand. MILLON (15) constatirte auch einen Gehalt an Wasserstoff. Der reine Chlorstickstoff, NCl_3, explodirt bereits bei direkter Bestrahlung durch Magnesium oder Sonnenlicht. Bei etwa 95° trit ebenfalls Explosion ein, die besonders nach der Erde zu gerichtet zu sein scheint (11). Die bei der Zersetzung von Chlorstickstoff auftretenden Wärmetönungen betragen nach Bestimmungen mit dem gewöhnlichen Calorimeter für den durch Zerlegen von Salmiak mittelst Chlorwasser gewonnenen Chlorstickstoff —52008 Cal. (16).

Bromstickstoff, NBr_3 (?). Derselbe bildet sich als ein schweres, dunkelrothes, sehr flüchtiges, in seinen Eigenschaften der Chlorverbindung äusserst ähnliches Oel, wenn man zu unter wenig Wasser befindlichem Chlorstickstoff wässriges Bromkalium hinzutröpfelt, indem gleichzeitig Chlorkalium entsteht (17). Durch Elektrolyse von Bromammonium hat er nicht erhalten werden können (18).

Jodstickstoff. Neben dem eigentlichen Perjodstickstoff, NJ_3, existiren eine Anzahl mehr oder minder hoch jodirter Ammoniake. Alle diese Verbindungen sind dunkle, höchst explosive Pulver, über deren Zusammensetzung man noch nicht in allen Fällen genau unterrichtet ist. So viel steht jedoch fest, dass diese Zusammensetzung im wesentlichen von der Darstellung der Verbindung abhängig ist. Man unterscheidet am besten zwei Arten von Jodstickstoffverbindungen, welche in ihren Eigenschaften wesentlich von einander abweichen und zwar 1. die aus Jodlösungen gefällten und 2. die aus festem Jod durch Schütteln mit Ammoniaklösung erhaltenen. Die Constitution der ersteren ist durch RASCHIG (19) aufgeklärt worden, während die der anderen noch als eine offene Frage betrachtet werden muss. Zunächst seien hier die verschiedenen Bildungsarten des Jodstickstoffs und die Constitutionsformeln, die ihm von verschiedenen Forschern gegeben wurden, erwähnt. Man erhält Jodstickstoff als schwarzes Pulver, wenn man die kalt gesättigten Lösungen von Jod und von Ammoniak mit absolutem Alkohol vermischt. Durch Waschen des Pulvers mit absolutem Alkohol entfernt man das gleichzeitig gebildete Jodammonium (20). Auch durch Fällen von alkoholischer Jodlösung mit concentrirtem wässrigen Ammoniak und Auswaschen des Niederschlages mit Wasser wird Jodstickstoff gebildet (21, 22, 23). Man stellt ihn ferner dar, indem man eine Lösung von Jod in Königswasser, die stets Chlorjod enthält, mit Ammoniak fällt und den Niederschlag rasch mit kaltem Wasser auswäscht (20) oder durch Fällen einer Lösung von Jodammonium mit wässrigem Chlorkalk (24). Er bildet sich auch, wenn man weisses Präcipitat, $HgClNH_2$, mit einer Lösung von Jod in 80proc. Alkohol übergiesst (7) oder wenn man Chlorstickstoff mit verdünnter Jodkaliumlösung versetzt (25). Durch Fällen einer Chlorjodlösung mit Salmiakgeist (26), sowie bei Zugabe von Ammoniakflüssigkeit zu einem Gemenge von Jodsäure und Salzsäure kann man ihn auch erhalten. In letzterem Falle bildet er sich aber nur dann, wenn die Salzsäure concentrirt oder alles freie Chlor durch Kochen entfernt ist. Wenn man Jod in Wasser suspendirt und Chlor hindurchleitet, so giebt die entstandene hellgelbe Flüssigkeit, die Chlorjod enthält, erst dann auf Ammoniakzusatz Jodstickstoff, wenn das in ihr vorhandene freie Chlor durch Kochen vorher entfernt wurde (19). Ferner wurde Jodstickstoff dargestellt, indem man fein zerriebenes Jod unter Umrühren mit einer Federfahne mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergiesst (27).

Digitized by Google

Bei der Explosion von trocknem Jodstickstoff entstehen Stickstoff, Joddampf und oft auch Jodammonium (28). Schon durch starke Schwingungen seiner Unterlage oder Umgebung explodirt er; so verpufft z. B. bei der Explosion einer im Brennpunkte eines Hohlspiegels befindlichen Jodstickstoffmenge auch eine andere Quantität Jodstickstoff, die im Brennpunkte eines in geeigneter Entfernung gegenüber gestellten Hohlspiegels sich befindet (29). CHAMPION und PELLET (29) haben die durch seine Explosionen hervorgebrachten Schwingungsbewegungen mittelst des akustischen Apparates der empfindlichen Flammen studirt. Sie stellen die Zersetzung den Uebersättigungserscheinungen an die Seite (30).

Unter Wasser zerfallen die Jodstickstoffpräparate in Jodammonium, jodsaures Ammonium, etwas Jod und Stickstoff. Eine ähnliche Zersetzung findet mit Wasserstoffsuperoxyd statt (31). Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoffwasser scheidet sich ohne Auftreten einer Gasentwicklung Schwefel aus und es bildet sich Jodammonium und Jodwasserstoffsäure neben etwas Schwefelsäure (32). Mit schwefliger Säure entsteht bei Gegenwart von Wasser Ammoniak, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Chlor und Bromwasser zerstören den Jodstickstoff, Salzsäure löst ihn zu einer rothen, Salmiak und Chlorjod enthaltenen Flüssigkeit, wässrige arsenige Säure bildet mit ihm Ammoniak und Jodwasserstoffsäure neben Arsensäure, Zink löst ihn bei Gegenwart von Wasser zu Jodzink und Zinkoxydammoniak. Bei der Einwirkung auf Stärke bildet sich Jodstärke und Stickstoff (33).

GLADSTONE fand durch Zersetzen des beim Fällen aus alkoholischer Jodlösung durch Ammoniakflüssigkeit erhaltenen, gut ausgewaschenen Präparates mittelst Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure, wobei Ammoniak und Jodwasserstoff sich bildet, aus dem Mengenverhältniss letzterer das Verhältniss von Stickstoff zu Jod wie 1:2 und kam so zur Formel NHJ_2. Unter Anwendung derselben Untersuchungsmethode, welche übrigens stets einen etwas zu hohen Jodgehalt ergeben muss, weil der Jodstickstoff beim Auswaschen bereits unter Abscheidung von etwas Jod geringe Zersetzung erleidet, fand STAHLSCHMIDT (23) die Zusammensetzung des aus alkoholischer Jodlösung mittelst wässriger Ammoniakflüssigkeit erhaltenen Körpers zu NJ_3, des mittelst alkoholischer Ammoniakflüssigkeit erhaltenen zu NHJ_2. BUNSEN (20) führte die Analyse in der Weise aus, dass er den Jodstickstoff in sehr verdünnter Salzsäure löste, wobei derselbe in Ammoniak und einfach Chlorjod überging, dann in einem bestimmten Theil der Lösung das Chlorjod auf dem Wasserbad vertrieb und das rückständige Chlorammonium mit Platinchlorid bestimmte, in einem anderen Theil aber das Chlorjod durch einen Ueberschuss von schwefliger Säure, der durch Jodlösung weggenommen wurde, titrirte. Er fand so für das durch Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Jod und Ammoniak erhaltene Präparat die Zusammensetzung NH_3NJ_3 im Sinne der Gleichung $2NH_3 + 3JCl = 3HCl + NH_3NJ_3$; für die aus einer Jodlösung in Königswasser durch Ammoniak gefällte Verbindung erhielt er die Formel $(4NJ_3)NH_3$. MITSCHERLICH nahm die Formel NJ, MARCHAND (28) und MILLON (25) NH_2J, WISLICENUS (35) $(NHJ_2 + NH_2J)$, BINEAU (32) und STAS für aus festem Jod und Ammoniak dargestellten Jodstickstoff die Formel NHJ_2 an, die auch GUYARD (36) gelten liess.

RASCHIG (19) bediente sich für seine Untersuchungen mit einer kleinen Abänderung der BUNSEN'schen Methode, indem er beim Titriren des Chlorjods durch Zusatz von Jodkalium eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzte und

Digitized by Google

diese durch unterschwefligsaures Natron bestimmte. Die Hälfte des so gefundenen Jods stammte aus dem Jodstickstoff. Da nach den bisherigen Angaben die Existenzfähigkeit von NJ_3, NHJ_2 und NH_2J, abgesehen von ihren Verbindungen unter einander und mit Ammoniak, anzunehmen war, so suchte er die einzelnen Körper in der Weise rein zu erhalten, dass er genau bestimmte Mengen von Ammoniak und Jod auf einander wirken liess. Versuchte er durch Zersetzen bestimmter Mengen Salmiak-Jodjodkaliumlösung von bekanntem Gehalte mit gerade so viel Natronlösung, als zur Entbindung des Ammoniaks und zur Bindung der bei der Reaction auftretenden Jodwasserstoffsäure nöthig war, Trijodamin, NJ_3, zu erhalten, so gelang dies nie, ebensowenig bei Anwendung einer um die Hälfte grösseren Jodmenge, sondern das sich ausscheidende schwarze Pulver zeigte nach raschem Abfiltriren unter Druck und 6—10maligem Auswaschen mit kaltem Wasser stets die Zusammensetzung NHJ_2. Derselbe Körper entstand auch bei Anwendung der durch folgende Gleichung veranschaulichten Mengenverhältnissen: $NH_4Cl + 4J + 3NaOH = NHJ_2 + NaCl + 2NaJ + 3H_2O$. Beim Versuche, Monojodamin, NH_2J, nach der Gleichung:

$$NH_4Cl + 2J + 2NaOH = NH_2J + NaCl + NaJ + 2H_2O$$

zu erhalten, entstand stets, selbst wenn mehr Ammoniak in Reaction gebracht wurde, Sesquijodamin, NH_3NJ_3. Aus Jodjodkalium gefällter, sehr lange mit Wasser gewaschener, ebenso aus Jodlösung in Königswasser erhaltener und sehr lange ausgewaschener Jodstickstoff, ergab zur Formel NJ_3 stimmende Werthe. Hieraus geht hervor, dass ausser der Art der Darstellungsweise auch die Zeitdauer des Auswaschens für die Zusammensetzung des endgültig erhaltenen Produktes von Belang ist, indem beim Auswaschen Ammoniakverlust stattfindet. Jedenfalls entsteht beim Fällen aus Jodlösung durch Ammoniaküberschuss zunächst NH_3NJ_3, das allmählich in NHJ_2 und NJ_3 während des Auswaschens übergeht. Vielleicht kommt dem Dijodamin statt NHJ_2 besser die Formel $(NH_3 + 2NJ_3)$ zu, was jedoch noch nicht entschieden werden konnte. Ein Monojodamin, NH_2J, ist bisher nicht nachgewiesen worden. Alle so erhaltenen Jodstickstoffpräparate explodiren nur im trocknen Zustande, unter Wasser sind sie auf keine Weise zum Verpuffen zu bringen. Ihre Constitution durch Ersetzung der Jodatome durch andere Radicale zu erforschen, gelingt nicht. Mit Kalilösung oder Silberoxyd wird keine salpetrige Säure gebildet, bei Behandlung ihrer absolut alkoholischen Lösung mit Natriumalkoholat werden nicht Aethoxylgruppen eingeführt, sondern es bildet sich nur Ammoniak, Jodoform und Ameisensäure (19). Jodstickstoff wird durch Cyankalium und Rhodankalium glatt in Ammoniak übergeführt, wobei Jodcyan auftritt (19, 37).

Andere Eigenschaften zeigt der aus festem Jod durch Schütteln mit Ammoniaklösung entstandene Jodstickstoff, dessen Constitution jedoch durch die Untersuchungen von Stas, Bineau und Guyard nicht aufgeklärt worden ist. Er ist unter Wasser und wässrigem Ammoniak lichtempfindlich und zersetzt sich unter Wasser anfangs ruhig in Stickstoff, Ammoniumjodid und etwas Ammoniumjodat. Nach einiger Zeit explodirt er selbst unter Wasser mit grosser Heftigkeit (21), während unter Ammoniakflüssigkeit die Zersetzung bis zum Schlusse ruhig verläuft. Mit Wasser verändert er seine schwarze Farbe in eine braune (27). Die Schnelligkeit der Zersetzung ist der Intensität des Lichtes proportional, am grössten bei gelben, am geringsten bei violetten Strahlen. Guyard (36) hat dieses Verhalten des unter Ammoniak befindlichen Stickstoffs gegen das Licht

Digitized by Google

für einen Apparat zur Messung der Lichtintensität verwerthet, wobei er die entwickelte Quantität Stickstoff misst. — Durch Schwefelsäure, schweflige Säure, Salzsäure wird dieser Jodstickstoff erst unter Aufbrausen, dann mit Explosion zersetzt, durch unterschwefligsaures Natrium wird er in Jodnatrium Ammoniak und Ammoniumsulfat übergeführt, durch Jodkalium bei Lichtabschluss theilweise zersetzt, indem sich Kaliumbijodid, KJ_2, und ein neuer in Jodkalium, unlöslicher Jodstickstoff bildet. Cyankalium zersetzt ihn unter Stickstoffentwicklung. Mit Kupferbijodid giebt er eine granatrothe Verbindung, die mit Wasser in Ammoniumbijodid, NH_4J_2, und broncefarbenes Kupferoxyjodid zerfällt, bei trockner Destillation aber neben weissem Kupferjodür ein schwarzes Destillat liefert, das sich mit Wasser unter Bildung eines schwarzen, krystallinischen Jodstickstoffs zersetzt. Dieser letztere löst sich in Kali- oder Natronlauge unter Gasentwicklung und Bildung von Ammoniak (36).

Stickstoff und Sauerstoff.*) Der Stickstoff vereinigt sich mit dem Sauerstoff in fünf verschiedenen Verhältnissen zu Verbindungen, in welchen sich die Sauerstoffmengen auf eine gleiche Menge Stickstoff berechnet wie 1:2:3:4:5 verhalten. Einige dieser Oxyde verbinden sich mit Wasser zu sauren Hydraten.

Oxyde.		Säuren.	
Stickstoffmonoxyd oder Stickoxydul	N_2O	Untersalpetrige Säure	NOH oder $N_2O_2H_2$
Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd	NO		
Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid	N_2O_3	Salpetrige Säure	NO_2H
Stickstofftetroxyd oder Untersalpetersäure	NO_2 oder N_2O_4		
Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid	N_2O_5	Salpetersäure	NO_3H
		Disalpetersäure	$N_4O_{11}H_2$

Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid, N_2O_5. Seine Constitutionsformel ist bei der Annahme von fünfwerthigem Stickstoff,

$$N\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{=O}-O-N\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{=O},$$

bei der Annahme dreiwerthigen Stickstoffs,

$$N\genfrac{}{}{0pt}{}{-O}{=O}-O-\genfrac{}{}{0pt}{}{O-}{O=}N.$$

*) 1) Ann. chim. phys. (3) 28, pag. 241; Journ. f. pr. Chem. 47, pag. 185; 49, pag. 407. 2) Compt. rend. 70, pag. 96. 3) Pogg. Ann. 147, pag. 113; Journ. f. pr. Chem. N. F. 6, pag. 342. 4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22, pag. 23. 5) Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 53. 6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 135. 6a) Bull. soc. chim 33, pag. 505. 7) Muspratt, 1860, Bd. 3, pag. 637. 8) Vergl. unter Ammoniak die Literaturangaben 1—5, 10, 11, 230—234. 9) Schönbein, Journ. f. pr. Chem. 92. 10) F. Röhmann, Ztschr. f. physiolog. Chem. 5, pag. 233. 11) Weyl, Arch f. patholog. Anat. 96, pag. 462. 12) Warington, Chem. News 54, pag. 228. 13) Berthelot u. André, Compt. rend. 99, pag. 355, 403, 428, 493, 550, 591, 683. 14) Böttger, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 494; Perrot, Compt. rend. 49, pag. 204; Buff u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 113, pag. 140. 15) Kolbe, ebendas. 119, pag. 176; Hofmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 3, pag. 365. 16) Ilosvay de N. Ilosva, Bull. soc. chim. (3) 2, pag. 360. 17) Ann. Chem. Pharm. 174, pag. 1 u. 31. 18) Arch. Pharm. (3) 24, pag. 897. 19) Müntz u. Schlössing, Compt. rend. 84, pag. 301; A. Celli u. Marino-Zuco, Atti d. Acc.

Digitized by Google

Das Stickstoffpentoxyd ist zuerst von SAINT-CLAIRE DEVILLE (1) im Jahre 1849 dargestellt worden, indem er vollständig trocknes Chlorgas auf sorgfältig getrocknetes salpetersaures Silber zunächst bei 95°, dann aber bei einer zwischen 58° und 60° liegenden Temperatur einwirken liess und die auftretenden Zersetzungsprodukte Stickstoffpentoxyd und Sauerstoff in eine durch eine Kältemischung auf — 20° abgekühlte U-Röhre leitete, in der sich der Dampf des Stickstoffpentoxyds condensirte, während der Sauerstoff entwich.

Nach ODET und VIGNON entsteht bei dieser Reaction zunächst durch Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat unter Bildung von Chlorsilber und Sauerstoffentwicklung das Chlorid der Salpetersäure, welches auf noch vorhandenes Silbernitrat einwirkt und die Entstehung von Stickstoffpentoxyd veranlasst.

Dieselben erhielten direkt Salpetersäureanhydrid, indem sie Nitrylchlorid auf bis 60° erwärmtes salpetersaures Silber reagiren liessen (2). Nach vielen vergeblichen Versuchen, das Anhydrid durch Wasserabspaltung aus dem Säurehydrat darzustellen, glückte dieses R. WEBER (3).

Darstellung: Eine möglichst concentrirte Salpetersäure, welche durch wiederholte Destillation eines Gemisches von starker Salpetersäure mit concentrirter englischer Schwefelsäure erhalten ist, wird in ein gut gekühltes Becherglas gebracht und sehr vorsichtig mit möglichst trocknem, von phosphoriger Säure freiem Phosphorsäureanhydrid vermischt. Da das Phosphorsäureanhydrid von der Salpetersäure unter starkem Zischen aufgenommen wird, muss die der Ausbeute an Stickstoffpentoxyd schädliche Heftigkeit der Reaction durch gute Kühlung und langsames Eintragen abgeschwächt werden. Findet bei erneutem Zusatz von Phosphorpentoxyd keine Erwärmung mehr statt, so bringt man den syrupdicken Inhalt des Becherglases in eine trockne Retorte und destillirt bei gelinder Wärme die flüchtigsten Produkte ab, indem man die möglichst eng an den Retortenhals anschliessende Vorlage mit kaltem Wasser kühlt. Es entwickeln sich braune Dämpfe und dann gehen Oeltropfen über. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch Oel überdestillirt. Das Destillat, welches aus zwei Schichten besteht, wird in ein enges Reagenzglas gegossen, die obere, tief orangerothe Flüssigkeitsschicht abgehoben und mit Eiswasser abgekühlt. Sie trübt sich hierbei und sondert eine geringe Menge einer heller gefärbten Flüssigkeit ab, von der sie nochmals getrennt wird. Alsdann bringt man sie in ein dünnwandiges, enges, in einer Kältemischung befindliches Stöpselrohr, wo sich bald aus ihr gut ausgebildete, oft 5—6 Millim. lange, gelbliche Prismen ausscheiden, welche das Anhydrid darstellen. Die Krystallmasse wird zur Reinigung bei möglichst gelinder Wärme wieder

---

Lincei Rudit. p. 519, Jahrg. 1886; T. LEONE, Gazz. chim. 1889, 19, pag. 504; 20, pag. 152; PERCY, FRANKLAND u. GRACE FRANKLAND, Chem. News 61, pag. 135; LEONE u. MAGNANINI, Atti d. R. Acc. d. Lincei Rudit. 1891 (1), pag. 425; R. WARRINGTON, Chem. News 36, pag. 263; 61, pag. 135; Chem. Soc. Journ. 33, pag. 44; ebendas. 1891, Bd. 1, pag. 484; J. WINOGRADSKY, Compt. rend. 113, pag. 89. 20) A. MÜNTZ, Compt. rend. 112, pag. 1142. 21) RUSSO TRAVALI, Gazz. chim. 19, pag. 440; Ders. u. DE BLASI, ebendas. 20, pag. 18. 22) C. WURSTER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22, pag. 1901. 23) W. KNOP, Kreislauf des Stoffes, Leipzig 1868, 1, pag. 110. 24) C. MARTIGNY, Journ. Chem. méd. 3, pag. 525. 25) KUHLMANN, Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 235. 26) MILLNER CRELL, Ann. 1795, 1, pag. 554; MORVEAU SCKER, Journ. 9, pag. 370; VAUQUELIN, Journ. polytechn. 2, pag. 174. 27) BUCHNER, Repert. Pharm. 64, pag. 289. 28) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2. Abth., pag. 158 u. 159. 29) Ann. Chim. Phys. 77, pag. 51. 30) BOLLEY, Chem. Technolog. 1865, Bd. 2, 1, pag. 296, Fig. 64. 31) Ebendas., Fig. 65. 32) Ebendas., pag. 298. 33) Ebendas., pag. 300, Fig. 67. 34) Ebendas., 1879, Bd. 2, 1, pag. 112. 35) Ebendas., 1865, Bd. 2, 1, pag. 301, Fig. 68. 36) GÖBEL, DINGL. polyt. Journ. 220, pag. 241. 37) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2. Abth., pag. 179. 38) BOLLEY, Chem. Techn. 1865, Bd. 2, 1, pag. 303, Fig. 69. 39) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2. Abth., pag. 182. 40) BOLLEY, 1879, Bd. 2, 1, pag. 114. 41) DINGL. polyt. Journ. 183, pag. 76. 42) LIEBER, ebendas. 216, pag. 62. 43) KUHLMANN, Compt. rend. 55, pag. 246. 44) TESSIÉ DU MOTHAY, WAGNER's Jahresber. 1871, pag. 260. 45) SCHWARZ u. PETRIK, DINGL. polyt. Journ. 218, pag. 219. 46) A. ERCK, D. P. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, pag. 304 Ref. 47) Compt. rend. 90, pag. 77.

Digitized by Google

geschmolzen, die entstandene Flüssigkeit abgekühlt und von der wieder erstarrenden Krystallmasse die abgesonderte Mutterlauge abgegossen.

Nach LOTHAR MEYER (4) findet beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in Salpetersäure nur dann eine so heftige Reaction statt, wenn letztere nicht so weit entwässert wurde, wie dies durch langsame Destillation mit Schwefelsäure geschehen kann. Rascher erhält man völlig reines Salpetersäureanhydrid, wenn man in gut gekühlte concentrirte Salpetersäure etwas mehr als das gleiche Gewicht Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen einträgt, dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 0° steigt, die dicke Masse in eine Retorte bringt und ganz langsam die Destillation ausführt, indem man die Retorte, sobald die Masse übersteigen will, sofort kühlt. Aus 150 Grm. Salpetersäurehydrat erhält man so 80 Grm. krystallisirtes, völlig weisses Anhydrid (5).

Nach T. WILLS (6) sollen sich durch den elektrischen Bogen in der Luft pro Stunde 0·54 Grm. Stickstoffpentoxyd bilden.

Eigenschaften. Das reine Stickstoffpentoxyd bildet glänzende, durchsichtige, rhombische Säulen, welche bei 30° schmelzen. Einmal geschmolzen, bleibt es selbst bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig und erstarrt erst auf Zusatz eines Krystallfragmentes oder Glassplitters. Das geschmolzene Anhydrid ist dunkler als das feste und zersetzt sich rasch unter Ausstossung brauner Dämpfe. Es verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur schon, doch lässt sich sein Siedepunkt, wegen der eintretenden Zersetzung, nicht scharf bestimmen. Er scheint zwischen 45 und 50° zu liegen. Die Dichte des festen Anhydrids nähert sich dem Werthe 1·64, das geschmolzene ist specifisch leichter. Das Anhydrid zersetzt sich rasch in direktem Sonnenlicht, an der Luft, langsamer in zugeschmolzenen Röhren, die es zersprengt, indem es in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Mit Wasser bildet es unter starker Wärmeentwicklung, die nach BERTHELOT 30000 Cal. beträgt, Salpetersäure, indem noch eine partielle Zersetzung unter Entwicklung brauner Salpetrigsäuredämpfe eintritt. Leicht oxydirbare Metalloide zersetzen das Anhydrid sehr heftig, Metalle aber verhalten sich meist passiv. Mit Schwefel entsteht unter Bildung brauner Dämpfe weisses Nitrosulfosäureanhydrid. Phosphor verbrennt in gelinde erwärmtem Anhydrid mit grossem Lichteffekt, Kohle, erst wenn sie partiell ent-

48) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, pag. 499a. 49) CARIUS, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 4, pag. 828; Ann. Chem. Pharm. 169, pag. 273. 50) PLAYFAIR u. WANKLYN, Chem. Soc. Journ. 15, pag. 142. 51) O. GROTRIAN, POGG. Ann. 154, pag. 215; DINGL. polyt. Journ. 214, pag. 337. 52) SCHWEIGGER's Journ. 35, pag. 446. 53) Ann. chim. phys. (4) 10, pag, 140; DINGL. Polyt. Journ. 182, pag. 43 u. 233. 54) R. HIRSCH, Chem. Ztg. 1888, pag. 911. 55) Ann. Chem. Pharm. 29, pag. 12; 123, pag. 93. 56) Journ. f. pr. Chem. 29, pag. 349. 57) Pharm. Centrbl. 1848, pag. 203. 58) Ann. Chem. Pharm. 116, pag. 203. 59) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 3, pag. 972. 60) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 613. 61) Compt. rend. 78, pag. 761; Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 530. 62) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 7, pag. 772. 63) Ann. Chim. Phys. (4) 10, pag. 140. 64) Compt. rend. 70, pag. 811. 65) GILB. Ann. 46, pag. 142. 66) Journ. f. pr. Chem. 98, pag. 385. 67) Ann. Chim. Phys. 83, pag. 70. 68) F. MEISSNER, Jen. Zeitschr. f. Nat. 10, pag. 29. 69) KESSEL, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 2305. 70) P. AUSTEN, Americ. Chem. Journ. 11, pag. 172. 71) TIFFIREAU, Bull. soc. chim. 44, pag. 109. 72) Compt. rend. 112, pag. 1451. 73) K. ULSCH, Ztschr. f. analyt. Chem. 30, pag. 175. 74) Journ. f. pr. Chem. 29, pag. 356. 75) Chem. News 59, pag. 303; Soc. Chem. Ind. 10, pag. 204—206 u. 206—212. 76) K. KRAUT, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, pag. 301. 77) K. LUND, Polyt. Notizbl. 1873, No. 2; WAGNER's Jahresber. 1873, pag. 293. 78) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 18, pag. 157. 79) BRUNNER, Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 384. 80) Ders., DINGL. polytechn. Journ. 159, pag. 355. 81) WARINGTON, Chem. News 51, pag. 39. 82) A. LONGI, Gazz. chim. 13, pag. 465. 83) DE RICHMONT, Journ. chim. méd. 11, pag. 507. 84) PRICE,

Digitized by Google

zündet ist, und nur in den Dämpfen des Anhydrids. Kalium verbrennt in ihm unter glänzender Lichterscheinung, weniger energisch Natrium. Arsen, Quecksilber und Zink greifen es an, alle übrigen Metalle verhalten sich passiv. Auf organische Verbindungen ist die nitrirende Wirkung des Anhydrids heftiger, aber nicht weitergehender, als die des Salpetersäurehydrates (4).

Die Wärmetönungen, welche bei der Bildung des Stickstoffpentoxyds auftreten, betragen nach BERTHELOT für $N_2 + O_5$, wenn die Verbindung ist

gasförmig	flüssig	fest	gelöst
— 1·2 Cal.	+ 3·6 Cal.	+ 11·8 Cal.	+ 28·6 Cal. (6a).

Die Hydrate des Stickstoffpentoxyds.

Von den zahlreichen theoretisch möglichen Hydraten sind nur zwei in freiem Zustande mit Sicherheit bekannt, während einige andere, wie z. B. $N_2O(OH)_8$, wahrscheinlich in Lösung existiren, was BOURGOIN durch Elektrolyse von verdünnter Salpetersäure nachgewiesen hat. Die zwei bekannten Hydrate sind die der Pyroschwefelsäure entsprechende Disalpetersäure oder das Salpetersäuresubhydrat, in welchem auf 2 Mol. Anhydrid 1 Mol. Wasser enthalten ist und das Salpetrigsäuremonohydrat, das auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. Wasser enthält.

Disalpetersäure oder Salpetersäuresubhydrat, $N_4O_{11}H_2$.

Diese Verbindung entsteht nach WEBER (3) durch Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf möglichst concentrirte Salpetersäure. Zur Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Darstellung: In ein dünnwandiges, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes röhrenförmiges Glas wird bei möglichst gelinder Wärme geschmolzenes Anhydrid gebracht und zu diesem concentrirteste möglichst farblose Salpetersäure so lange hinzugefügt, bis das auf der Oberfläche schwimmende Anhydrid verschwunden und ein geringer Ueberschuss von Hydrat vorhanden ist. Hierauf wird das Gemisch auf 5°—10° abgekühlt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Hydrats. Nimmt die Menge der Krystalle nicht mehr zu, so hebt man das Glas aus der Kältemischung, wendet es um und bringt es dann möglichst schnell wieder, den Stöpsel nach unten, in schräger Lage in die Kältemischung. Nachdem die Mutterlauge von den Krystallen abgeflossen ist, wird das Glas aus der Kältemischung gehoben und der Stöpsel für einen Moment

Chem. Soc. Qu. Journ. 4, pag. 151; Jahresber. 1851, pag. 626. 85) WACKENRODER, Ann. Pharm. 18, pag. 158. 86) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, pag. 605. 87) Pharmac. Centralh. 1883, pag. 389. 88) WARINGTON, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1358. 89) KERSTING, Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 254. 90) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1880, pag. 354. 91) P. WALDEN, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1887 (1), pag. 274. 92) BRAUN, DINGL. polyt. Journ. 185, pag. 479. 93) H. SPRENGEL, POGG. Ann. 121, pag. 188. 94) Pharmac. Centralh. 25, pag. 289. 95) D. LINDO, Chem. News 1888, 58, pag. 1—3, 28—29, 176. 96) Pharm. Centralh. 26, pag. 353. 97) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 426. 98) ILOSVAY DE N. ILOSVA, Bull. soc. chim. (3) 2, pag. 347. 99) v. SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 57, pag. 260. 100) PERSOZ, Répert de Chim. appliquée 1861, pag. 253; Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 85. 101) REICH, Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1861, No. 21; Ztschr. f. anal. Chem. 1, pag. 86. 102) FRESENIUS, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 181 u. 184. 103) GLADSTONE, Journ. f. pr. Chem. 64, pag. 442. 104) H. ROSE u. FINKENER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 309. 105) LANGER u. WAWNIKIEWICZ, Ann. d. Chem. Pharm. 117, pag. 230; FRESENIUS, Anl. z. quant. Analys., 4. Aufl., Bd. 2, § 149 e; H. ROSE, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 306; CLAUS, ebendas. 1, pag. 372; RUGE u. LÜDDECKE, ebendas. 6, pag. 233. 106) MÄRCKER u. ABESSER, Zeitschr. f. anal. Chem. 12, pag. 281; E. PFEIFFER, ebendas. 18, pag. 597; Arch. Pharm. (3) 13, pag. 539; P. WAGNER, Chem. Ztg. 1883, pag. 1710. 107) Journ. f. pr. Chem. 40, pag. 324. 108) FR. MOHR, Titrimeth. 1, pag. 216; ABEL u. BLOXAM, Chem. Soc. Qu. Journ. 9, pag. 97; Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 262. 109) Anl. z. quant. Anal. 1875, Bd. 1, pag. 520. 110) Sodaindustrie (bei VIEWEG in Braun-

Digitized by Google

abgezogen. Wegen der leichten Schmelzbarkeit der Krystalle muss die Operation rasch erfolgen. Zur Reinigung des Hydrates wird die Operation wiederholt.

Die Disalpetersäure entsteht auch als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Darstellung des Stickstoffpentoxyds.

Eigenschaften. Die Disalpetersäure ist ein schwer bewegliches, gelbes Oel, das an der Luft raucht und sich beim Vermischen mit Wasser stark erhitzt. Beim Erwärmen zersetzt es sich, indem Salpetersäureanhydrid abdunstet. Sein Siedepunkt lässt sich daher nicht bestimmen. Es krystallisirt bei etwa 5°. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 18° 1·642. Schon bei 15° tritt Zersetzung ein; in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt, veranlasst es Explosionen. Gegen oxydirbare Körper, sowie gegen organische Verbindungen verhält es sich dem Anhydrid sehr ähnlich. Die Constitution der Disalpetersäure wäre bei Annahme fünfwerthigen Stickstoffs:

$$\begin{matrix} NO_2-O-NO-OH \\ \qquad\qquad \rangle O \\ NO_2-O-NO-OH \end{matrix}.$$

Salpetersäuremonohydrat, concentrirte Salpetersäure, NO_3H.

Geschichte. Nach HERAPATH's (7) Ansicht war die Salpetersäure schon den alten Aegyptern bekannt. Er schliesst dies aus den auf den Mumienumhüllungen vorgefundenen schwarzen Zeichen, welche durch reducirtes Silber gebildet sind. Diese Silberflecke sind, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, von gelben Rändern umgeben, die sich beim Befeuchten mit Ammoniak dunkler färben, genau ebenso wie durch Höllensteinlösung hervorgebrachte Silberflecke. Ueber die Gewinnung der Salpetersäure findet man jedoch die ersten Angaben erst in GEBER's Schrift: »De inventione veritatis«, weshalb ihre Entdeckung von den meisten in die zweite Hälfte des achten Jahrhunderts gelegt wird. GEBER erhielt sie durch Destillation eines Gemisches von Salpeter, Kupfervitriol und Alaun und nannte sie *aqua dissolutiva*, seltener *aqua fortis*. Von den späteren Alchymisten wurde sie durch Zersetzen des Salpeters mit calcinirtem Eisenvitriol, arseniger Säure, Thon, Vitriolöl dargestellt. ALBERTUS MAGNUS, RAYMUNDUS LULLUS, BASILIUS VALENTINUS, AGRICOLA belegten sie mit

---

schweig) 1, pag. 49. 111) BEILHACHE, Compt. rend. 108, pag. 1122 112) Journ. f. pr. Chem. 81, pag. 421. 113) FRESENIUS, Ztschr. f. anal. Chem. 1, pag. 38; HOLLAND, ebendas. 8, pag. 452. 114) Ann. chim. phys. (3) 40, pag. 479. 115) Ztschr. f. anal. Chem. 23, pag. 547; Chem. Soc. Journ. 1880, pag. 468; 1882, pag. 350. 116) Ztschr. f. anal. Chem. 9, pag. 24. 117) Chem. Ztg. 7, pag. 1476; Ztschr. f. anal. Chem. 23, pag. 151. 118) Repert. d. analyt. Chem. 1883, pag. 278; Ztschr. f. anal. Chem. 27, pag. 411. 119) Americ. Chem. Journ. 8, pag. 274. 120) Ztschr. f. anal. Chem. 22, pag. 20. 121) Ztschr. f. anal. Chem. 6, pag. 384. 122) Ebendas. 9, pag. 400. 123) Anleitg. zur Untersuchg. von Wasser von W. KUBEL, 2. Aufl. von TIEMANN 1874, pag. 55. 124) Ztschr. f. anal. Chem. 26, pag. 608. 125) Landw. Vers.-Stat. 31, pag. 206. 126) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, pag. 1361. 127) GRANDEAU, Handb. d. agricultchem. Analyse, deutsche Ausg., pag. 31. 128) Chem. Ztg. 1884, pag. 651; Ztschr. f. anal. Chem. 23, pag. 559. 129) FRESENIUS, Anl. z. quant. Anal. 6. Aufl. Bd. 2, pag. 710, Fig. 129. 130) DE KONINCK u. NIHOUL, Ztschr. f. angew. Chem. 1890, pag. 477; GOWAN, Chem. Soc. Journ. 1891, Bd. 1, pag. 530. 131) Chem. News 37, pag. 45. 132) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 10, pag. 1073; 11, pag. 434; DINGL. polyt. Journ. 225, pag. 182. 133) FRESENIUS, Anl. z. quantit. Analys., 6. Aufl., Bd. 2, pag. 570, Fig. 122. 134) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1025; Ztschr. f. anal. Chem. 19, pag. 85. 135) Ztschr. f. anal. Chem. 19, pag. 208. 136) Ebendas. 25, pag. 270; Chem. News 47, pag. 76. 137) DINGL. polyt. Journ. 231, pag. 522; LUNGE's Handb. d. Sodaindustr. 2, pag. 922. 138) Ztschr. f. angew. Chem. 23, pag. 662. 139) BOYEN, Compt. rend. 113, pag. 503. 140) Chem. Centralbl. 1861, pag. 657 u. 833. 141) Chem. Centralbl. 1862,

Digitized by Google

verschiedenen Namen wie *Aqua acuta, calcinativa, valens*, Scheidewasser (weil durch sie Gold von Silber getrennt werden konnte), CHRYSULKE (χρυσός Gold, und ἕλκειν scheiden). Um die Mitte des 18. Jahrhunderts stellte GLAUBER rauchende Salpetersäure aus Kalisalpetersäure und Arsenik dar und bezeichnete sie als *Spiritus nitri fumans Glauberi*, während BOERHAVE sie *acidum nitri* nannte, welchem das deutsche Wort Salpetersäure entspricht. Schon zu BOYLE's Zeit wurde die Salpetersäure technisch gewonnen und verschiedene Chemiker, z. B. STAHL, haben in die Fabrikation vortheilhafte Veränderungen eingeführt. Obwohl MAYOW bereits behauptete, dass in der Salpetersäure ein aus der Luft stammender Stoff enthalten sei, war LAVOISIER (1776) doch der erste, welcher ihren Sauerstoffgehalt erkannte und sie als eine Verbindung von Salpetergas und Sauerstoff ansprach. 1784 wies CAVENDISH durch das Experiment ihre Zusammensetzung nach, indem es ihm gelang, sie aus ihren Elementen Stickstoff und Sauerstoff (Luft) mit Hilfe des elektrischen Funkens darzustellen. Jedoch vermochte er, vollkommen in phlogistischen Anschauungen befangen, dieser Entdeckung nicht die richtige Deutung zu geben.

Vorkommen (8). Bildung. Die Salpetersäure findet sich in freiem Zustande in der Natur nicht, während ihre Salze, wenn auch nur selten in grossen Mengen, doch weit verbreitet sind. Es ist deshalb ihr Vorkommen bei den betreffenden Salzen beschrieben worden. Hier sei noch ergänzend erwähnt, dass salpetersaure Salze im Harn (9), Schweiss und Speichel (10) sich vorfinden und jedenfalls der Nahrung entstammen (11). Die Nitrate finden sich am reichlichsten an der Oberfläche des Erdbodens, da hier der nitrificirend wirkende Organismus hauptsächlich vorkommt (12). Den grössten Gehalt an Salpeter weisen die Stengel und Wurzeln der Pflanzen auf, während die Wurzelfasern und besonders ihre grünen Bestandtheile wegen der reducirend wirkenden Eigenschaften des Chlorophylls sehr arm an Salpeter sind. Der Salpeter wird nicht als solcher aus dem Boden aufgenommen, sondern von der Pflanze selbst erzeugt (13).

Die Salpetersäure kann, wie bereits CAVENDISH zeigte, direkt aus Stickstoff und Sauerstoff erhalten werden, indem man bei Gegenwart von Wasser den

pag. 379; Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 93; Ztg. f. anal. Chem. 2, pag. 401. 142) Chem. Soc. Journ. 15, pag. 835; Ztschr. f. anal. Chem. 2, pag. 14. 143) Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 293. 144) Ztschr. f. anal. Chem. 10, pag. 414. 145) Ebendas. 10, pag. 334. 146) FRÜHLING, Landw. Versstat. 8, pag. 473. 147) H. ROSE, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Bd. 2, pag. 829. 148) Wien. Acad. Ber. 82 (2), pag. 583; Zeitschr. f. anal. Chem. 20, pag. 290. 149) Das. 22, pag. 572. 150) Das. 25, pag. 224. 151) Analyst. Vol. 6, No. 60, pag. 36. 152) Chem. Soc. Journ. 1890, pag. 811. 153) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, pag. 2798. 154) Ztschr. f. anal. Chem. 2, pag. 300. 155) E. SCHULZE, ebendas. 6, pag. 379. 156) FRANZ SCHULZE, ebendas. 7. pag. 390; Ztschr. f. Chem. N. F. 4, pag. 296. 157) G. HARVEY, Analyst. 11, pag. 126 u. 181; 158) Ztschr. f. anal. Chem. 30, pag. 175. 159) E. FRICKE, Ztschr. f. angew. Chem. 1891, pag. 239. 160) ALBERTI, HEMPEL u. LÖHR, ebendas. 1891, pag. 398. 161) FRESENIUS, Anl. z. quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, pag. 157. 162) AGRONOMIE, Chimie agricole et Physiologie 2, pag. 244 (1862). 163) Ztschr. f. anal. Chem. 7, pag. 412. 164) TROMMSDORFF, ebendas. 8, pag. 364; 9, pag. 171: GOPPELSRÖDER, ebendas. 9, pag. 3; 10, pag. 266; STRUVE, ebendas. 11, pag. 25; VAN BEMMELEN, ebendas. 11, pag. 136; WARINGTON, Chem. News 1877, Februarheft; KUBEL u. TIEMANN, Anleitg. z. Unters. von Wasser, 2. Aufl., pag. 65; SUTTON, Volumetric Analysis. 165) WARINGTON, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1358; J. SKALWEIT, Repét. f. anal. Chem. 4, pag. 1. 166) Gazz. chim. 13, pag. 482. 167) Chem. News 91, pag. 207. 168) Compt. rend. 99, pag. 190. 169) R. LEEDS, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 2098; GRANDVAL u. LAJOUX, Compt. rend. 101, pag. 62; S. C. HOOKER, Americ. Chem. Journ. 11,

Digitized by Google

elektrischen Funken durch das Gasgemisch hindurchschlagen lässt. Es bildet sich zunächst, wie das Auftreten der rothen Dämpfe zeigt, Untersalpetersäure, die sich mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd umsetzt. Letzteres wird rasch zu salpetriger Säure und Untersalpetersäure oxydirt und auf diese wirkt das Wasser wieder in der oben erwähnten Weise, so dass allmählich nur Salpetersäure resultirt (14). Auch bei Verpuffung eines Gemenges von Luft und Knallgas entsteht nach BUNSEN stets Salpetersäure, ferner beim Verbrennen vieler Substanzen, z. B. von Wasserstoff (15) oder von Kohlenoxyd, Leuchtgas, Benzol, Stearin etc. an der Luft (16). Während CARIUS die Ansicht SCHÖNBEINS, dass Ozon den Luftstickstoff zu Salpetersäure zu oxydiren vermöge, widerlegte, ist neuerdings durch KAPPEL (18) behauptet worden, dass Ozon im *status nascens* sich in besagter Weise verhalte. Ferner sollen die meisten Metalle in Berührung mit den Hydrobasen und Luft Nitratbildung veranlassen können (18).

Die häufigste und für den Lebensprocess der Pflanzen wichtigste Bildungsweise der Salpetersäure ist die durch die Oxydation des Ammoniaks bedingte. Bei jeder Verwesung organischer Substanzen tritt in Folge der hierbei entstehenden Ammoniakentwicklung Salpetersäure auf, die durch gleichzeitig anwesende Basen gebunden wird. Die so entstandenen salpetersauren Salze dienen dann dem Boden als Dung und der auf dem Boden wachsenden Pflanzenwelt als unentbehrliche Nahrung. Diese Oxydation des Ammoniaks wird entweder durch die Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen (23) oder durch ein prädisponirendes Vereinigungsbestreben der vorhandenen Basen veranlasst. Letztere Ansicht stützt neben anderen Versuchen (24) auch der DUMAS', welcher salpetersaures Kalium erhielt, als er mit Ammoniak gesättigte Luft bei 100° auf mit Kalilauge befeuchtete Kreide leitete. Neuerdings hat vielfach die Meinung Platz gegriffen, dass die Nitrification im Erdboden durch Mikroorganismen, Fermente hervorgerufen werde. Einige haben auch den Bacillus in Reinculturen dargestellt und unterscheiden ein Salpetrigsäure und ein Salpetersäure bildendes Ferment (19), während andere nur an die Existenz des Salpetrigsäurefermentes glauben und die Bildung von Sal-

pag. 249; J. A. MÜLLER, Bull. soc. chim. 3, 2, pag. 6270; SPIEGEL, Methoden für Bestimmung des Salpeters im Brunnenwasser, Ing.-Diss. Berlin 1886; A. E. JOHNSON, Chem. News 61, pag. 15; G. LOOF, Pharm. Centralh. 31, No. 47, pag. 706; M. ROSENFELD, Ztschr. f. anal. Chem. 29, pag. 661; G. HARROD, Chem. Soc. Journ. 1891, Bd. 1, pag. 320. 170) Compt. rend. 92, pag. 80 u. 134. 171) E. v. MEYER, Gesch. d. Chem. 1889, Leipzig, pag. 44. 172) E. DAVY, Ann. Phil. 9, pag. 355. 173) BAUDRIMONT, Ann. chim. phys. (3) 17, pag. 24; Ann. Chem. Pharm. 59, pag. 87. 174) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 203; Ann. Chem. Pharm. 66, pag. 213. 175) GOLDSCHMIDT, Wien. Akad. Ber. 1879, pag. 242. 176) Journ. f. pr. Chem. (2) 4, pag. 1. 177) WILLIAMSON, Proc. Roy. Soc. 7, pag. 15; Ann. Chem. Pharm. 92, pag. 242. 178) Compt. rend. 70, pag. 96. 179) H. SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 102, pag. 115. 180) R. MÜLLER, ebendas. 122, pag. 1. 181) ODET u. VIGNON, Compt. rend. 69, pag. 1142. 182) A. EXNER, Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 65, pag. 120. 183) J. HEINTZE, Journ. f. pr. Chem. (2) 4, pag. 58. 184) Jen. Ztschr. f. Nat. 10, pag. 27. 185) Chem. Soc. 1886, pag. 222. 186) Ann. Chem. 245, pag. 96. 187) Ann. Chem. Pharm. 116, pag. 177. 188) P. MUIR, Chem. Soc. Journ. (2) 13, pag. 844. 189) O. FRÖLICH, Jen. Zeitschr. f. Nat. 13, Suppl. 1, pag. 40. 190) Ann. chim. phys. 1, pag. 394; GILB. Ann. 58, pag. 29; SCHWEIGG. Journ. 17, pag. 236. 191) Ann. chim. phys. 2, pag. 317; SCHWEIGG. Journ. 18, pag. 277; GILB. Ann. 58, pag. 53. 192) Ann. chim. phys. 54, pag. 17; 77, pag. 58 u. 87; Ann. Chem. Pharm. 9, pag. 259; 39, pag. 327. 193) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, pag. 1641. 194) Journ. f. pr. Chem. 22, pag. 21. 195) Ztschr. f. Chem. (2) 9, pag. 66. 196) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, pag. 1229; 12,

Digitized by Google

petersäure dem Einfluss von Luftsauerstoff und Kohlensäure auf zunächst entstandene salpetrige Säure zuschreiben (20); wieder andere sehen die Nitrification als einen rein chemischen und nicht als biologischen Process an (21, 8).

Ammoniak wird ferner zu Salpetersäure oxydirt, wenn man es mit Luft durch eine glühende Röhre leitet; bei Gegenwart von Platinchwamm vollzieht sich die Oxydation schon bei 300°. Leicht Sauerstoff abgebende Körper bewirken ebenfalls die Oxydation, z. B. Braunstein (26), doppeltchromsaures Kalium, Kaliumpermanganat, chlorsaures Kali (25), Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd. Aus Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd bildet sich die Salpetersäure des Speichels (22). Ausserdem entsteht Salpetersäure aus den niedrigen Oxyden des Stickstoffs, aus Stickoxyd, salpetriger Säure, Untersalpetersäure durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff und Wasser.

Darstellung. Man stellt die Salpetersäure jetzt fast immer durch Behandeln ihres Kalium- oder Natriumsalzes mit Schwefelsäure dar. Hierbei gelingt es aber nie, das wasserfreie Salpetersäuremonohydrat zu gewinnen, da sich dieses in der Nähe seines Siedepunktes in geringen Mengen in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zersetzt, welches letztere aus dem Destillat nicht entfernt werden kann. Nur eine hochconcentrirte Salpetersäure, die bis zu 99·8 % Gehalt an Salpetersäurehydrat besitzt und in allen Fällen das Hydrat zu ersetzen vermag, kann man erhalten. Häufigere Anwendung als solche hochconcentrirte Säure findet die concentrirte und verdünnte Salpetersäure.

Zersetzt man salpetersaures Kalium mit concentrirter Schwefelsäure, so wird selbst bei einem Ueberschuss an salpetersaurem Salz zunächst neben Salpetersäure nur saures schwefelsaures Kali gebildet im Sinne der Gleichung

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4.$$

Erst wenn alle Salpetersäure abdestillirt ist und die Temperatur sich bedeutend erhöht hat, wirkt das saure, schwefelsaure Kali auf etwa vorhandenes überschüssiges salpetersaures Kali unter Bildung von neutralem Salz und Salpetersäure ein im Sinne der Gleichung

$$KHSO_4 + KNO_3 = K_2SO_4 + HNO_3.$$

---

pag. 357; 15, pag. 495. 197) Ebendas. 12, pag. 2188. 198) Chem. Soc. Journ. 1885, pag. 187. 199) Bull. soc. chim. 30, pag. 531. 200) Compt. rend. 64, pag. 237. 201) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, pag. 498. 202) Compt. rend. 90, pag. 779. 203) BERTHELOT u. OGIER, ebendas. 94, pag. 916. 204) Journ. f. pr. Chem. 55, pag. 146. 205) RICHARDSON, Chem. Journ. Soc. 51, pag. 397. 206) Compt. rend. 77, pag. 1448. 207) Chem. Soc. Qu. Journ. 15, pag. 142; Ann. Pharm. 122, pag. 245. 208) Compt. rend. 64, pag. 237. 209) A. NAUMANN, Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 6, pag. 205. 210) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, pag. 2045. 211) Compt. rend. 86, pag. 331 u. 1394. 212) SALET, Compt. rend. 67, pag. 488. 213) Ann. Phys. Chem. N. F. 24, pag. 454; ebendas. 27, pag. 606. 214) POGG. Ann. 141, pag. 157. 215) Compt. rend. 74, pag. 468. 216) Anal. Ztschr. 8, pag. 402; Chem. Centralbl. 1870, pag. 561. 217) POGG. Ann. (2) 2, pag. 139. 218) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, pag. 920. 219) Americ. Chem. Journ. 7, pag. 32. 220) Ztschr. f. phys. Chem. 5, pag. 69. 221) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1058; 15, pag. 488; DINGL. polyt. Journ. 233, pag. 63, 155 u. 235. 222) Ztschr. f. anal. Chem. 1874, pag. 255. 223) A. BESSON, Compt. rend. 108, pag. 1012. 224) R. MÜLLER, Ann. Chem. Pharm. 122, pag. 1. 225) L. HENRY, Bull. d. l'Acad royl. de Belg. (2) 38, pag. 1; LEEDS, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, pag. 1993; 14, pag. 482. 226) LUNGE, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, pag. 495. 227) Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 5. 228) Wien. Ac. Ber. (2. Abth.) 68, pag. 498. 229) DIVERS u. TETRUKICHI SHIMIDZU, Chem. soc. Journ. 1885, pag. 630. 230) N. O. WITT, Tagebl. d. Naturforscher-Versammlung zu Baden-Baden 1879, pag. 194. 231) FELDHAUS, Chem. Centrlbl. 1863, pag. 528; Ztschr. f. anal. Chem. 1, pag. 426.

Digitized by Google

Bei dieser hohen Temperatur zerfällt jedoch die Salpetersäure grösstentheils in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure, so dass es rathsam ist, bei Darstellung farbloser Säure einen Ueberschuss an Kaliumnitrat zu vermeiden und gleiche Moleküle Schwefelsäure und Kaliumnitrat auf einander einwirken zu lassen.

Zur Gewinnung reiner, hochconcentrirter Säure bedient man sich eines vorher von Chloriden völlig befreiten Kaliumnitrats. Dieses wird dem weit billigeren, in der Natur als Chilisalpeter in grossen Lagern vorkommenden Natriumsalz vorgezogen, weil letzteres grössere Mengen an Chloriden, Spuren von Jod, sowie organische Verunreinigungen enthält und sich wegen seiner grösseren Löslichkeit schwieriger als das Kaliumsalz reinigen lässt. Ferner bewirkt die Anwendung des Natriumsalzes meist ein Uebersteigen des Retorteninhaltes infolge heftigen Schäumens, welches nach WITTSTEIN (127) von der Neigung des sauren schwefelsauren Natriums, 3 Moleküle Krystallwasser aufzunehmen, herrührt. Dieses Schäumen kann vermieden werden, wenn man die concentrirte Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes an Wasser verdünnt (27), doch erhält man dann niemals hoch concentrirte, sondern nur schwächere Säure.

In Laboratorien geschieht die Darstellung der hochconcentrirten Säure meist in Glasretorten. Man füllt am besten in eine tubulirte Retorte durch den Tubulus das Kaliumnitrat ein und lässt hierauf die molekulare und in diesem Falle ja auch nahezu dem Gewichte gleiche Menge möglichst concentrirter Schwefelsäure einfliessen, worauf man den Tubulus mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen schliesst. Eine Verunreinigung des Retortenhalses mit Salz oder Säure ist sorgfältigst zu vermeiden. Die Retorte, deren Hals bis in den Bauch des fortwährend mit kaltem Wasser zu kühlenden, als Vorlage dienenden Kolbens reicht, wird auf einem Sandbade mittelst eines Brenners, oder im Windofen (28) auf direktem Kohlenfeuer oder in Sandkapellen gelinde erwärmt. Bei Beginn der Destillation treten rothe Dämpfe auf, welche nach Meinung Einiger von der Einwirkung im Anfang noch nicht sogleich an das Kali gebundener, freier Schwefelsäure auf das Salpetersäurehydrat herrühren, bald aber geht eine farblose, rauchende Säure über und nur am Schluss der Destillation zeigen sich wieder rothe Dämpfe. Man erhält so in der Vorlage eine von den Dämpfen gelb gefärbte Säure, die man leicht entfärben kann, indem man die Vorlage in auf etwa 30°—40° erwärmtes Wasser taucht und gleichzeitig einen vollkommen trockenen Luftstrom hindurchstreichen lässt, welcher die absorbirten rothen Dämpfe entführt. Eine nahezu farblose Säure wird auch gewonnen, wenn man bei der Destillation nach und vor dem Auftreten der rothen Dämpfe die Vorlage wechselt. Je nachdem man englische Schwefelsäure oder Schwefelsäurehydrat angewandt hat, erhält man

---

232) RAMSAY, Ztschr. f. phys. Chem. 5, pag. 220. 233) ARMSTRONG, Abstracts of the Proc. Chem. Soc. 1885, No. 3, pag. 28. 234) PELIGOT, Ann. Chem. Pharm. 39, pag. 327. 235) LIEBIG, GEIGER's Handbuch, 5. Aufl., pag. 219. 236) STREIFF, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 5, pag. 285. 237) Journ. f. pr. Chem. 19, pag. 179; 22, pag. 14; 53, pag. 86. 238) REGNAULT-STRECKER, Anorg. Chem., 9. Aufl., pag. 191, Fig. 77. 239) Journ. f. pr. Chem. 22, pag. 14. 240) Ztschr. f. physik. Chem. 5, pag. 220. 241) Chem. News 48, pag. 97. 242) Ann. chim. phys. 2, pag. 317. 243) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 357. 244) Ebendas. 11, pag 1233. 245) LUNGE u. NÄF, Chem. Ind. 1884, pag. 5. 246) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, pag. 1383. 247) Journ. f. pr. Chem. 28, pag. 399. 248) FREMY, Compt. rend. 70, pag. 61. 249) Atti d. R. Acc. d. Lincei Rudit. 1890, 2. Sem., pag. 263. 250) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, pag. 498. 251) Compt. rend. 90, pag. 779. 252) TOUSSAINT, Ann. chem. Pharm. 137, pag. 114. 253) O. v. DUMREICHER, Wien. Acad. Ber. 82, pag. 560. 254) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 20, pag. 1456. 255) DIVERS u. HAGA, Chem. Soc. Journ. 1887, pag. 48. 256) WÖHLER u. LIEBIG, Ann. chem. Pharm. 26, pag. 261; A. CLAUS, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 4, pag. 140; LUDWIG u. KROMAYER, Arch. Pharm. (2) 100, pag. 1. 257) LUNGE, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1058. 258) Vergl. Angaben 8 bis 13. 259) SCHÖNBEIN, Jahresb. über Fortschr. d. Chem. 1862, pag. 98; GORUP-BESANEZ, physiolog. Chem., pag. 89; MEISSNER, Ber. über Fortschr. d. Anat. u. Physiol. 1862, pag. 253; P. GRIESS, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, pag. 624; C. WURSTER, ebendas. 19, pag. 3206. 260) HESS, POGG. Ann. 12, pag. 257; N. W. FISCHER, ebendas. 74, pag. 115; Ann. Chem. Pharm. 68, pag. 224; POGG. Ann. 21, pag. 160; v. RICHTER, Ber. d. Deutsch.

Digitized by Google

eine 93proc. oder 98proc. Salpetersäure, und zwar liefern 100 Grm. Kaliumnitrat in ersterem Falle 65—66 Grm., im letzteren Falle ungefähr 63 Grm. Säure. Diese Säure kann durch nochmalige Destillation mit englischer Schwefelsäure weiter concentrirt werden. Nach MILLON wendet man hierbei am besten gleiche Volumina beider Säuren an, nach PELOUZE (29) auf 1 Theil der hochconcentrirten Salpetersäure 5 Thle. Schwefelsäure. Wie niedrig man aber auch bei der Destillation die Temperatur halten mag, immer tritt eine geringe Zersetzung der Salpetersäure ein, welche von den hierbei auftretenden Untersalpetersäuredämpfen gelblich gefärbt erscheint. Von diesen Dämpfen, denen sie auch den sogenannten salpetrigen Geruch verdankt, befreit man sie entweder auf die bereits erwähnte Weise mittelst eines Luftstromes oder mittelst eines trocknen Kohlensäuregasstromes, wobei ROSCOE schliesslich eine farblose Säure von 99·5 bis 99·8 Proc. Gehalt an Hydrat gewann. Nach SMITH wird die in der Salpetersäure gelöste Untersalpetersäure bei 77° zu Salpetersäure durch den Luftsauerstoff oxydirt. Jedoch ist dies Verfahren der hohen Temperatur wegen unpraktisch. Auch mit Bleisuperoxyd und Baryumsuperoxyd wurden hinsichtlich der Beseitigung der Untersalpetersäure keine Erfolge erzielt.

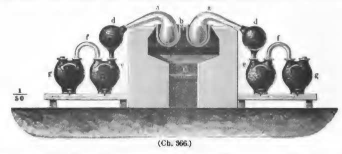
Da für den allgemeinen Verbrauch hauptsächlich verdünntere Salpetersäuren dienen, so beschäftigt sich die Technik auch insbesondere mit der Darstellung dieser. Um eine Verdünnung zu erzielen, schlägt die Fabrikation zwei Wege ein, indem sie entweder mit einer weniger concentrirten Schwefelsäure die Destillation ausführt oder die überdestillirte Säure mit der entsprechenden Menge Wasser verdünnt. Bei Anwendung des ersten Verfahrens wird die Fabrikation wohlfeiler, weil die verdünntere Schwefelsäure bedeutend billiger ist als die starke Säure, deren Concentration grosse Kosten verursacht. Für die gangbarste Salpetersäure von 40—42° BAUMÉ wird gewöhnlich eine Schwefelsäure von 60° BAUMÉ genommen. Die verdünntere Schwefelsäure vermag energischer auf das salpetersaure Salz zu wirken, weil dieses der Reaction durch Umhüllung mit schwefelsaurem Salz, das sich mit concentrirter Säure rasch ausscheidet, nicht entzogen werden kann. Ausserdem kann in diesem Falle das billige Natriumnitrat Anwendung finden, ohne dass ein Schäumen eintritt. Gegen diese Methode und für die der nachträglichen Verdünnung spricht der Umstand, dass die Retorten grösser sein müssen, der Aufwand an Brennmaterial bedeutender sein muss und die Condensation der wasserhaltigen Salpetersäure weit schwieriger

---

chem. Ges. 4, pag. 467; MITSCHERLICH, Lehrb. 1, pag. 455; HAMPE, Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 334; A. STROMEYER, ebendas. 96, pag. 330; A. VOGEL jun., N. Jahrb. Pharm. 4, pag. 1; Jahresber. 1855, pag. 334; LENZ, POGG. Ann. 118, pag. 282; DIVERS, Chem. Soc. Journ. (2) 9, pag. 85. 261) FRESENIUS, Anl. z. qualitat. Anal., 15. Aufl., pag. 279. 262) V. MEYER, Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 1. 263) R. WEBER, POGG. Ann. 118, pag. 471. 264) ROSENBLADT, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 19, pag. 2531. 265) VAN LESSEN, Rec. trav. chim. 10, pag. 13. 266) SCHÖNBEIN, FRES. Analyt. Zeitschr. 1, pag. 319. 267) C. D. BRAUN, FRES. Anal. Zeitschr. 3, pag. 467. 268) SPRENGEL, ebendas. 3, pag. 115, vergl. auch No. 95. 269) C. PLUGGE, FRES. Zeitschr. f. anal. Chem. 14, pag. 131. 270) P. GRIESS, Ann. Chem. Pharm. 154, pag. 333; D. LINDS, Chem. News 1888, 58, pag. 40. 271) ILOSVAY, Bull. chim. 2, pag. 317; G. LUNGE, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, pag. 666. 272) E. KOPP, FRES. Zeitschr. f. anal. Chem. 11, pag. 461. 273) P. GRIESS, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, pag. 624. 274) C. PREUSSE u. TIEMANN, ebendas. 11, pag. 627. 275) SCHÖNBEIN u. PRICE, Chem. Soc. Qu. Journ. 4, pag. 151. 276) KÄMMERER, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 319. 277) AEBY, Zeitschr. f. anal. Chem. 12, pag. 378. 278) KÄMMERER, Journ. f. pr. Chem. 11, pag. 63. 279) FRESENIUS, Zeitschr. f. anal. Chem. 12, pag. 427; FISCHER, DINGL. pol. Journ. 112, pag. 405; GRATAMA, Zeitschr. f. anal. Chem. 14, pag. 72. 280) ERNST, Zeitschr. f. Chem. 1860, pag. 19; Jahresber. 1860, pag. 631. 281) FR. MOHR, Lehrb. d. Titrirmeth., 3. Aufl., pag. 236. 282) A. G. GREEN u. EVERSHED, Journ. chem. Ind. 1886, pag. 633. 283) Chem. Soc. Journ. 1888, pag. 422. 284) Landw. Vers.-St. 24, pag. 121; 32, pag. 440. 285) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 4, pag. 141. 286) Chem. Soc. Journ. 1888,

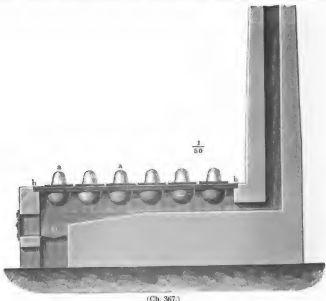
Digitized by Google

erfolgt als der hochconcentrirten, dass ferner das Verfahren mehr Zeit beansprucht und dass die eisernen Gefässe desto mehr von ihr angegriffen werden, je verdünnter die Säure ist. Endlich kann nach dem zweiten Verfahren jede



(Ch. 366.)

Salpetersäure beliebiger Concentration hergestellt werden. Im Grossbetriebe wendet man, je nachdem man ganz reine Säure oder ein sehr billiges Produkt erzielen will, Glasretorten oder eiserne Gefässe bei der Darstellung an. Die Gewinnung der Salpetersäure aus Glasretorten entspricht im wesentlichen demselben, was über die für den Laboratiumsgebrauch bestimmte Methode oben gesagt wurde. Man arbeitet auch im Grossbetriebe meist mit reinem Kalisalpeter



(Ch. 367.)

und concentrirter Säure und verwendet ein ganzes System von Retorten und Vorlagen, wie dies durch Fig. 366 (30) und Fig. 367 (31) in $\frac{1}{50}$ Grösse veranschaulicht wird.

pag. 364. 287) LANG, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 485; LÖWENTHAL, ebendas. 3, pag 176. 288) H. TROMMSDORFF, ebendas. 8, pag. 358. 289) JEAN DE ST.-GILLES, Compt. rend. 1858, T. 46, pag. 624; S. FELDHAUS, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 426; W. KUBEL, Journ f. pr. Chem. 102, pag. 229; LUNGE, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 10, pag. 1075; Taschenb. f.

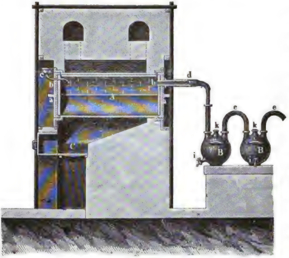
Digitized by Google

Die Glasretorten sind in zwei parallelen Reihen in einen Galeerenofen eingesetzt. Jede Retorte (a) steht, mit Sand umgeben, in einer aus Gusseisen oder Eisenblech gefertigten Kapelle, welche auf der Ofenmauerung und dem Eisenstab *b* ruht. Die Erhitzung geschieht vom Roste *C* aus durch ein gewöhnlich für 12 Retorten gemeinschaftliches Feuer. Um Brennmaterial zu sparen, ersetzt man in vielen Fabriken das Sandbad durch einen steifen Brei von Lehm, Kuhmist und Wasser, mit dem die auf feuerfesten Steinen ruhende Retorte überzogen wird. Das Anheizen muss in letzterem Falle besonders vorsichtig geschehen. Bei Beschickung der Retorten ist jede Verunreinigung des Retortenhalses zu vermeiden, was dadurch erzielt werden kann, dass man das salpetersaure Kali durch eine steife, in den Hals gesteckte Papierhülse hineinschüttet und die Röhre, durch welche man die Schwefelsäure einfliessen lässt, in eine zweite weitere Röhre hineinsteckt. Der Hals einer jeden Retorte wird nach ihrer Füllung in einen aus Glas oder aus hart gebranntem Thon gefertigten Ballon *d* gesteckt, welcher auf dieselbe Weise mit dem Kruge *e* verbunden ist. Aus *e* führt ein gebogenes Glasrohr *f* nach dem Kruge *g*. Diese zwei Krüge genügen bei der geringen Capacität der Retorten zur Verdichtung der Salpetersäure. Die Fugen zwischen den einzelnen Theilen des Apparates sind mit gutem Oelkitt oder mit eingepresstem Asbest gedichtet. Die Destillation, bei welcher der breiartige Retorteninhalt keine höhere Temperatur als 130° annehmen soll, verläuft genau so wie bereits oben beschrieben wurde.

Stieren bedient sich auch bei Anwendung der Glasretorten des Natronsalpeters und benutzt zur Darstellung von verdünnterer Säure einen Ueberschuss an Schwefelsäure von 1·717 spec. Gew., zur Darstellung rauchender Salpetersäure scharf getrockneten, grobkörnigen Natronsalpeter und nahezu die äquivalente Menge an Schwefelsäure von 1·84 spec. Gew. (32).

Sodafabr. etc., Berlin b. Springer 1883, pag. 114. 290) L. van Italie, Arch. de Pharm. (3) 27, pag. 1009. 291) Ann. chim. phys. (3) 28, pag. 229. 292) Müller, Ann. Chem. Pharm. 122, pag. 1. 293) Geuther u. Michaelis, Jen. Zeitschr. f. Nat. u. Med. 7, pag. 103; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 4, pag. 766. 294) Bull. soc. chim. 9. März 1860; Jahresber. 1860, pag. 102. 295) Bull. soc. chim. (2) 30, pag. 531. 296) Chem. Soc. Journ. (2) 12, pag. 630. 297) Sudborough u. Millar, ebendas. 1891, pag. 73 u. 270. 298) Dieselb., ebendas. 1891, Bd. 1, pag. 655. 299) Ann. Chem. Pharm. 116, pag. 177. 300) Ebendas. 224, pag. 670. 301) de Koninck, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2, pag. 122. 302) Kopp, Gesch. d. Chem. 3. Thl. 1845, pag. 232. 303) A. Veith, Math. naturw. Ber. aus Ungarn 1889, Bd. 1 u. 2. 304) F. Klingemann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22, pag. 3064. 305) A. Wagner, Zeitschr. f. anal. Chem. 18, pag. 552. 306) Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. (3) 23, pag. 229. 307) Millon, Compt. rend. 14, pag. 908. 308) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 74, pag. 70. 309) Chem. Soc. Journ. 28, pag. 828, 310) Carius, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 138. 310a) Bunsen, Gasometr. Meth., 2. Aufl., pag. 95. 311) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 9, pag. 1548. 312) Ebendas. 18, pag. 3064. 313) Wien. Monatsh. 13, pag. 73; Chem. Ztg. 16, pag. 283. 314) Compt. rend. 85, pag. 851 u. 1016. 315) Compt. rend. 100, pag. 940. 316) Daccomo u. V. Meyer, Ann. 240, pag. 326. 317) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, pag. 498. 318) Compt. rend. 90, pag. 779. 319) P. T. Austen, Americ. Chem. Journ. 11, pag. 270. 320) Bunsen, Gasometr. Method., 2. Aufl., pag. 227. 321) Ann. Chem. Pharm 94, pag. 138. 322) Grove, Arch. Pharm. 63, pag. 1; Andrews u. Tait, Lond. Roy. Soc. Proc. 10, pag. 247. 323) Buff u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 113, pag. 138. 324) Berthelot, Compt. rend. 93, pag. 668. 325) Ders., ebendas., pag. 613. 326) Waldie, Phil. Mag. Journ. 13, pag. 89. 327) Berthollet Stat. chim. 2, pag. 145. 328) Davy, Chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous oxide, London 1800. 329) Faraday, Pogg. Ann. 33, pag. 149. 330) Thau u. Muraközy, Math. naturw. Ber. aus Ungarn 1889, Bd. 1 u. 2. 331) Berthelot, Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 101. 332) Kuhlmann, Dingl. polyt. Journ. 211, pag. 24. 333) Lunge, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, pag. 2198. 334) Gladstone u. Tribe, Chem. Soc. Journ. 1883, Bd. 1, pag. 344. 335) Pelouze Ann. Chim. Phys. 60, pag. 162; R. Weber, Pogg. Ann. 130, pag. 277. 336) Ann. Chim. Phys. (3) 21, pag. 180. 337) Ann. Chim. Phys. (3) 40, pag. 479. 338) Journ. f. pr. Chem. 4,

Digitized by Google



(Ch. 368.)

Der grösste Theil der Salpetersäure wird aus gusseisernen Zersetzungsgefässen dargestellt. Besonders häufig ist der in Fig. 368 gezeichnete Cylinderapparat in Gebrauch (33).

Je zwei Cylinder *A* werden durch eine Feuerung vom Rost *C* aus geheizt.

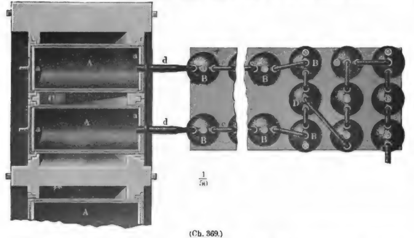
Die Cylinder sind ihrer ganzen Länge nach mit je zwei einander gegenüberstehenden Rippen versehen, welche meistens einen Halbcylinder aus gebranntem Thon tragen, um das Eisen in dem oberen Theil des Cylinders, der von den Materialien nicht bedeckt wird, gegen die Einwirkung der Salpetersäure zu schützen. Nach Manchen schadet diese Schutzvorrichtung mehr als sie nützt; denn wenn nur der obere Theil des Cylinders recht heiss wird, so dass sich durchaus keine Säure daran condensiren kann, so wird er von den Dämpfen gar nicht angegriffen (34). Jeder Cylinder ist durch zwei gusseiserne Scheiben *a* dicht geschlossen, welche bei *b* eine runde Oeffnung haben, um in die hintere das

---

pag. 291. 339) Abstracts of the Proc. Chem. Soc. 1885, pag. 23. 340) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, pag. 1384. 341) POGG. Ann. 50, pag. 161. 342) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, pag. 178. 343) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, pag. 1391. 344) F. NETTLEFOLD, Chem. News 55, pag. 28. 345) TH. CHAPMANN, Chem. Soc. Journ. (2) 5, pag. 166. 346) REINSCH, Repert. f. Pharm. v. BUCHNER, 32, pag. 168; BERZEL., Jahresber. 24, pag. 49. 347) LUNGE, Chem. Ztg. 1881, pag. 916. 348) C. BÖHMER, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 212. 348) W. CRUM, Ann. Chem. 62, pag. 233; FRANKLAND u. ARMSTRONG, FRES. Zeitschr. f. anal. Chem. 8, pag. 496; LUNGE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, pag. 436. 349) RUSSEL u. LAPRACK, Journ. Chem. Soc. 1877, Bd. 2, pag. 37; THIELE, Ann. Chem. 253, pag. 246. 350) BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 1448; A. WAGNER, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 380. 351) GAY-LUSSAC, GMELIN-KRAUT, (1872) Bd. 1, 2, pag. 452. 352) Wien. Monatsh. 13, pag. 78—83. 353) CALBERLA, Journ. f. pr. Chem. 104, pag. 232. 354) Wien. Monatsh. 13, pag. 93. 355) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, pag. 1881. 356) Wien. Monatsh. 13, pag. 86. 357) Compt. rend. 1879, No. 7. 358) CL. WINKLER, Industriegase, pag. 95. 359) LUNGE, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, pag. 2188. 360) A. BESSON, Compt. rend. 108, pag. 1012. 361); W. HENRY, Manchester Mem. (2) 4; Ann. Phil. 24, pag. 299 u. 344; KASTNER, Arch. 3, pag. 223; FARADAY, Ann. Chim. Phys. (3) 15, pag. 257; Ann. Chem. Pharm. 56, pag. 153. NATTERER, POGG. Ann. 62, pag. 133; DUMAS, Compt. rend. 27, pag. 463. 362) L. SMITH, Sill. Am. Journ. (2) 15, pag. 240; Jahresber. 1853, pag. 333. 363) Ann. Chim. Phys. (3) 17, pag. 351 (GRONVELLE). 364) SCHWEIGG. Journ. 38, pag. 461. 365) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys. (3) 23, pag. 229. 366) H. SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 118, pag. 84. 367) Compt. rend. 66, pag. 237. 368) KOPP, Gesch. d. Chem., 3. Thl., 1845, pag. 236. 369) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, pag. 499. 370) Compt. rend. 90, pag. 779; Ann. Chim. Phys. (5) 13, pag. 13 u. 316. 371) POGG. Ann. 1874, Jubelbd. 82. 372) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 140. 373) LUNGE, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, pag. 2189.

Digitized by Google

zur Fortführung der Salpetersäure bestimmte, thönerne Rohr *d* und in die vordere den zum Eingiessen der Schwefelsäure dienenden, bleiernen Trichter *c* einführen zu können. Beide Scheiben sind gut eingekittet und werden vor der sehr schädlichen Abkühlung, die sie von der Säure angreifen lässt und einen Verlust an Brennmaterial bewirkt, durch schlechte Wärmeleiter (Steinplatten) geschützt. Die hintere Scheibe braucht überhaupt nicht herausgenommen zu werden und die vordere kann ebenfalls an ihrer Stelle bleiben, wenn in ihr ein kleines Mannloch zum



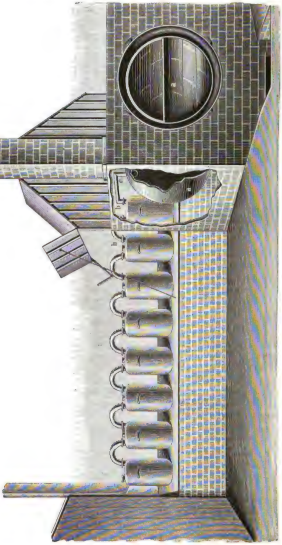
(Ch. 369.)

Eintragen des Natronsalpeters und dicht über dem Boden ein mit eingeschliffenem Eisenpfropfen versehenes Aussflussrohr für das am Ende der Operation zurückbleibende flüssige Salzgemenge angebracht ist (34). Das Rohr *d* wird mit dem Condensationsapparat verbunden, der aus sieben bis acht thönernen Krügen *B*, die durch die gebogenen Röhren *c* mit einander communiciren, besteht. Die Dämpfe, welche sich darin nicht verdichten, werden, wie dies Fig. 369 (35) ver-

374) W. HEMPEL, ebendas. 15, pag. 912. 375) O. LIEBREICH, Ber. über d. Entw. der chem. Ind. v. HOFMANN, Bd. 1, pag. 214; A. W. HOFMANN, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, pag. 2668. 376) H. DAVY u. L. HERMANN, MÜLLER's Arch. 1864, pag. 521; Jahresber. 1865, pag 662; CARDONE, Journ. Chim. méd. 2, pag. 132; SCHWEIGG. Journ. 36, pag. 244; W. KNOP, Kreislauf des Stoffes 1868, Bd. 1, pag. 88; ST. KLEKOWITSCH, Arch. f. pathol. Anat. 94, pag. 148—183 u. 227—279; P. BERT, Compt. rend. soc. biolog. 1885, pag. 520. 377) A. WAGNER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, pag. 2756b. 378) CL. WINKLER, Industriegase, Bd. 2, pag. 260 u. 427. 379) Compt. rend. 77, pag. 1448; Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 101. 380) E. ANDRÉEFF, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 1. 381) Ann. Chim. Phys. (3) 15, pag. 276. 382) Jahresber. 1863, pag. 66. 383) NATTERER, Ann. Chem. Pharm. 54, pag. 254. 384) DESPRETZ, Compt. rend. 28, pag. 143. 385) FARADAY, Ann. Chem. Pharm. 56, pag. 157; DUMAS, ebendas. 68, pag. 234. 386) Gasometr. Meth., 2. Aufl., pag. 60. 387) W. HEMPEL, Neue Meth. z. Anal. d. Gase, pag. 100. 388) Americ. Chem. Journ. 8, pag. 92; Chem. News 53, pag. 269. 389) Atti d. R. Acc. d. Lincei Rudit. 1891, Bd. 2, pag. 219. 390) Bull. de l'Académ. d. Belg. (2) 1863, 15, pag. 560; STAS, daselbst 526. 391) Compt. rend. 70, pag. 149. 392) Ebendas. 66, pag. 1207. 393) Lond. R. Soc. Proc. 19, pag. 425. 394) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 10, pag. 1306. 395) Ebendas., pag. 1507. 396) Ebendas. 15, pag. 1258. 397) Chem. Soc. Journ. 1887, pag. 646. 398) Journ. Chem. Soc. Lond. News Ser. 1873, Bd. 11, pag. 541. 399) Inaug.-Dissert., pag. 11. 400) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1509. 401) Journ. Chem. Soc. T. 189, pag. 401. 402) Compt. rend. 106, pag. 1602. 403) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, pag. 1007. 404) Compt. rend. 108, pag. 1286. 405) BERTHELOT u. OGIER, ebendas. 96, pag. 30 u. 84. 406) Journ. Chem. Soc. 1884, pag. 78. 407) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, pag. 1634 u. 2217. 408) DIVERS u. HAGA, Chem. Soc. Journ. 1889, Bd. 1, pag. 760.

Digitized by Google

anschaulicht, aus je zwei neben einander stehenden Reihen in einen Krug *D* zusammengeführt, und von da noch zur Condensation in einige andere Gefässe geleitet. In diesen letzten Krügen befindet sich etwas Wasser, um entweichende Untersalpetersäure noch zurückzuhalten. Der ganze Apparat ist mit geeignetem Kitt gut schliessend gemacht. Wenn die Cylinder beschickt sind,



(Ch. 370.)

heizt man sie zunächst langsam an und verstärkt das Feuer allmählich, bis man durch die Abkühlung der Röhre *d* wahrnimmt, dass keine Salpetersäure mehr übergeht. Ein Cylinder von 1·66 Millim. Länge, 0·66 Millim. lichter Weite und 0·025 Millim. Wandstärke kann zur Zersetzung

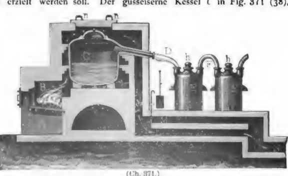
Digitized by Google

von wenigstens 80 Kgrm. Natronsalpeter verwandt werden. Die Operation dauert 14—16 Stunden. Die gewonnene Salpetersäure wird entweder durch die Hähne *i* oder mit Hilfe von Glashebern, die man durch *k* einführt, abgezapft. In der ersten Vorlage ist die Salpetersäure durch Schwefelsäure, Untersalpetersäure und eventuell durch Salzsäure, in den übrigen meist nur mit Untersalpetersäure verunreinigt. Ist der Salzrückstand in den Cylindern fest geworden, so muss man die vorderen Schliessplatten öffnen und ihn mit eisernen Stangen abstossen, bei Anwendung von etwas überschüssiger Schwefelsäure kann man die Salzmasse jedoch flüssig erhalten und dann, wie oben erwähnt, ohne die Scheibe zu entfernen, abfliessen lassen. Der Ueberschuss von Schwefelsäure ist nicht verloren, da der Rückstand in den Sodafabriken verwandt wird und man dort dann so viel Schwefelsäure erspart, als er primäres Natriumsulfat enthält.

Da selbst die besten thönernen Vorlagen beim Eintropfen der heissen Salpetersäure leicht springen, so kühlt man neuerdings die Dämpfe zuvor. Dies geschieht entweder in mit Wasser gekühlten Steingutsschlangen oder einfacher durch ein gerades, an beiden Enden entsprechend gebogenes Glasrohr, welches in fliessendem Wasser liegt (36), oder noch billiger, allerdings auch weniger wirksam, durch Einschaltung von mit Luft gekühlten Glasröhren, die etwas conisch zulaufen und schwach nach unten geneigt sind. Man erspart hierbei auch eine Anzahl Vorlagen. In manchen Fabriken bedient man sich anstatt der Thonkrüge zur Aufsammlung der Salpetersäure grosser Glasflaschen, wie sie zur Verpackung der Säuren Anwendung finden.

In Fig. 370 (37) ist die Skizze des Cylinderapparates einer englischen Salpetersäurefabrik gegeben, *a* ist der eingemauerte Cylinder, *bb* die Wasser enthaltenden Steinkrüge, in welche durch die Röhre *c* die Salpetersäuredämpfe zur Condensation eintreten.

Neuerdings ist vielfach ein Kesselapparat in Gebrauch, bei dessen Anwendung eine grosse Ersparniss an Brennmaterial erzielt werden soll. Der gusseiserne Kessel *C* in Fig. 371 (38), welcher eine mit einem gusseisernen Stopfen verschliessbare, enge, zum Einfüllen der Schwefelsäure bestimmte Oeffnung hat, ist so in die Mauerung eingesetzt, dass er völlig vom Feuer umspült wird. Ueber der Kesselöffnung befindet sich eine grössere Oeffnung im Mauerwerk, die während der Operation durch einen eisernen Hohldeckel, der zur Vermeidung von Wärmeverlust mit Asche gefüllt ist, verschlossen wird. Der Hals des Kessels, durch welchen die Salpetersäure abgeleitet wird, ist zum Schutz gegen die Säure vollständig mit Thon ausgekleidet, während sein Ende in einem meist aus Glas gefertigten Vorstoss *D* hineingesteckt wird, der mit den Condensationsgefässen *EE* in Verbindung steht. Dieselben sind von ähnlicher Construction als die beim Cylinderapparat verwendeten, nur muss ihre Anzahl infolge der grösseren Production — ein Kessel von 1·4 Durchmesser dient zur Zersetzung von 250 Kgrm. Natronsalpeter — vermehrt werden. Die heissen Verbrennungsgase können je nach der Stellung eines Hahnes durch die Canäle *L* oder *M* geleitet werden. Zunächst lässt man sie durch den oberen Canal *M* streichen, um die über demselben stehenden ersten Condensationsgefässe anzuwärmen und so vor dem Zerspringen zu schützen; später verschliesst man *M* und lässt die Gase durch *LN* abziehen.

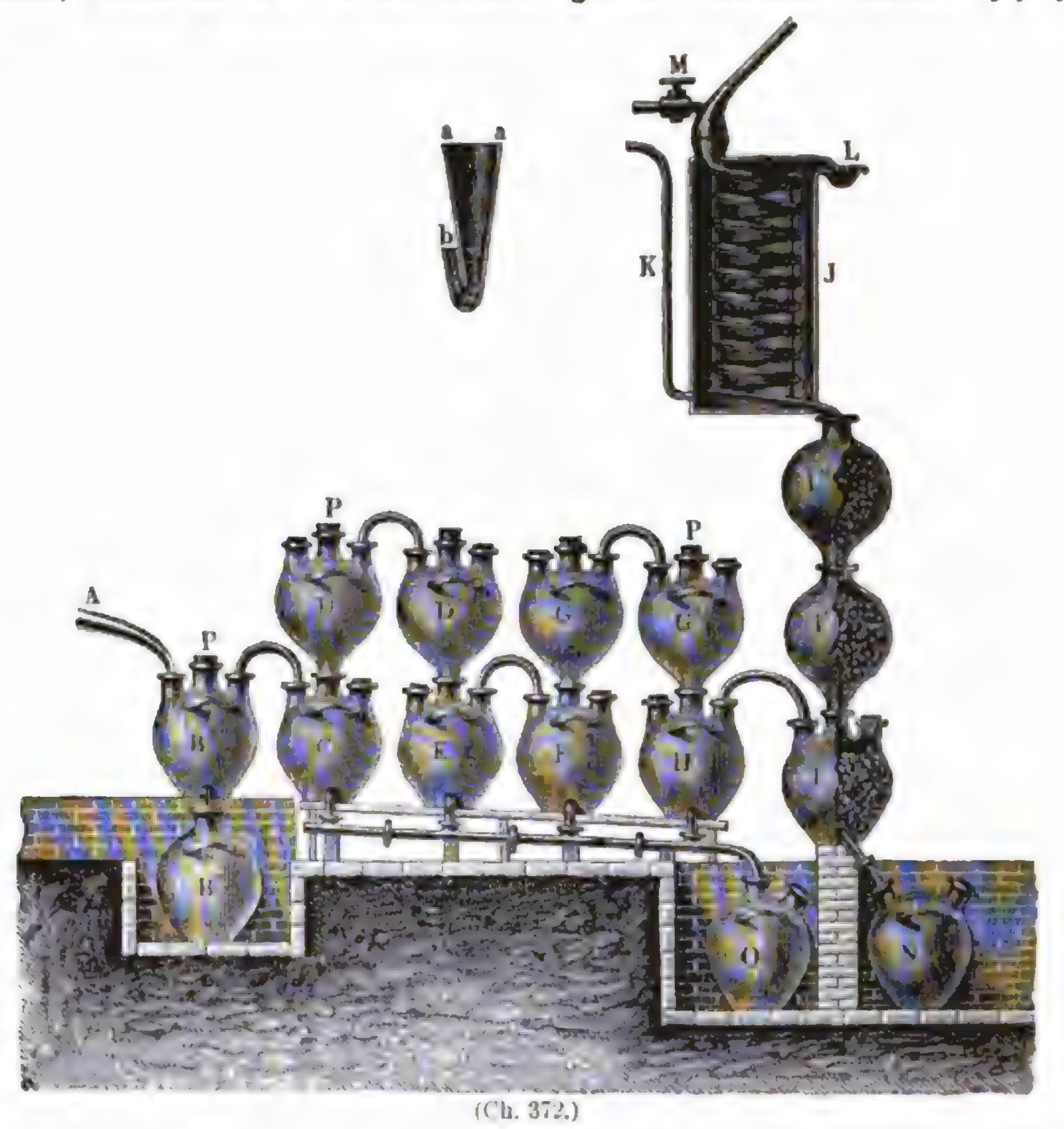


(Ch. 371.)

In neuerer Zeit findet ein Condensationsapparat, wie ihn Fig. 372 (39) veranschaulicht, vielfach Anwendung. Die Dämpfe treten hier aus dem Destillationsapparat durch das Rohr *A* in die Vorlage *B*, welche durch ein kurzes unteres Rohr mit *B'* verbunden ist, wo sich alles in *B* condensirte ansammelt. In *P* ist ein Tropftrichter, der in der Figur unter *aab* besonders dargestellt ist, für Wasserzufluss eingesetzt. Das in *B* nicht Verdichtete geht durch *CDD'FGG'* nach *H*, während alles Con-

Digitized by Google

densirte durch eine gemeinsame Röhrenleitung nach *O* abfliesst. In die oberen Vorlagen sind ebenfalls Tropftrichter eingesetzt, welche den Eintritt von Wasser oder verdünnter Säure gestatten. Um die aus *H* entweichenden Dämpfe von Untersalpetersäure als Salpetersäure wieder zu gewinnen, werden sie durch die mit Bimsstein gefüllten Condensationsflaschen *JJ'J''* und



(Ch. 372.)

durch ein thönernes Schlangenrohr, in welches durch *M* Wasser fliesst, das den Bimsstein benetzt, geleitet. Die so gewonnene verdünnte Salpetersäure tropft nach *N* ab. Für den Fall, dass die Salpetersäurefabrik mit einer Schwefelsäurefabrik in Verbindung steht, wird zur Verwerthung der nicht condensirten Stickstoffverbindungen ein kleiner GAY-LUSSAC'scher Absorptionsthurm benützt, der mit Coaks, über den beständig Schwefelsäure von 60° bis 62° *B.* rieselt, gefüllt ist. Man erhält so eine mehr oder weniger reiche »Nitrose«, die als solche in der Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann (40).

Zur fabrikmässigen Gewinnung der Salpetersäure sind noch mancherlei Vorschläge gemacht worden, so z. B. eine Bereitungsweise durch Glühen von Chilisalpeter mit Thonerdehydrat oder Kieselsäure (41), von Chilisalpeter mit kohlensaurem Calcium (42), durch Erhitzen von salpetersaurem Natrium mit Manganchlorür, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink und den entsprechenden Metallsulfaten (43). Doch haben sich diese Verfahren in der Technik meist nicht einbürgern können, weil die bei jedem dieser Processe sich bildende Untersalpetersäure durch Wasser nicht so vollständig in Salpetersäure übergeführt werden kann, ohne dass ein theilweises Entweichen von Untersalpetersäuredämpfen vermieden wird. Durch Ueberleiten von Ammoniak, Luft und Wasserdampf über erhitztes mangansaures Natrium erhält man auch Salpetersäure (44), ein Verfahren, welches sich zu einem continuirlichen, in der Technik verwerthbaren gestalten lässt (45).

d by Google

Reinigung der Salpetersäure. Wenn man zur Darstellung ungereinigten Salpeter verwendet, so wechselt man am besten die erste Vorlage, wenn keine rothen Dämpfe mehr auftreten und vertauscht die zweite mit einer dritten, wenn eine mit Wasser verdünnte Probe des übergehenden Destillates durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Man kann auch die rohe Salpetersäure des Handels durch geeignete fractionirte Destillation über gereinigtem Salpeter rein erhalten. So lange Chlor und Jod übergeht, erwärmt man nur mässig, später, nach dem Wechseln der Vorlage, wird kräftig erhitzt, bis nur noch wenig Säure in der Retorte bleibt. Je concentrirter die Säure ist, desto rascher lässt sich das Chlor austreiben. Nach einem neueren Patent (46) lässt sich halogenhaltige Salpetersäure durch Erhitzen mit organischen Körpern, die leicht flüchtige Halogenverbindungen geben, reinigen. Bei Anwendung von Methyl- oder Aethylalkohol entweichen hierbei die Halogene als leichtflüchtige Alkylverbindungen. Früher fällte man die Halogene, nachdem man die Säure bis zum spec. Gew. 1·3 verdünnt hatte, mittelst salpetersaurer Silberlösung aus, goss von dem Halogensilberniederschlag ab, fällte etwa vorhandene Schwefeläure mit salpetersaurer Barytlösung, goss abermals klar vom Niederschlag ab und destillirte dann über etwas reinem Salpeter. Vollkommen halogenfreie Säure erhält man bei Anwendung vorher gereinigten Salpeters. Diese Säure braucht dann nur noch von Untersalpetersäure befreit zu werden oder, wie es in der Technik heisst, gebleicht zu werden. Salpetrige und Untersalpetersäure können auch durch Destillation der Säure über Braunstein, Kaliumbichromat oder Harnstoff entfernt werden. Eine reine Salpetersäure muss farblos sein, sie darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, weder Chlorbarium noch salpetersaures Silber dürfen in wenigstens 20 Grm. Säure eine Trübung hervorrufen, Jodkalium-Stärkekleister darf nicht gebläut, verdünnte Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt werden.

Eigenschaften. Das Salpetersäuremonohydrat oder vielmehr die concentrirteste Säure, welche bisher erhalten werden konnte, ist eine farblose, stark ätzende Flüssigkeit. Sie raucht an der Luft, weil sie mit dem Wasserdampf derselben schwer flüchtige Polyhydrate bildet, welche sich als Nebel niederschlagen. Ihr specifisches Gewicht beträgt nach MITSCHERLICH bei 20° 1·54, nach KOLB bei 0° 1·559. Sie erstarrt nach BERTHELOT bei —47° und hat eine Schmelzwärme (47) von —0·6 Cal. für 1 Grammolekül HNO_3. Die Wärmetönung bei der Bildung beträgt nach BERTHELOT für $(N, O_3, H) = +41600$ Cal. THOMSON (48) fand folgende Werthe für $(N, O_3, H) = +41510$ Cal., $(N_2, O_5, Aq) = 29820$ Cal. wässrige Lösung), $(NO_3H, Aq) = +7580$ Cal. (Lösungswärme des Hydrates), N, N_3, H, Aq) = + 49090 Cal.

Temperatur der Zersetzung	Specifisches Gewicht des Dampfgemenges			Procent der Zersetzung	Sauerstoff aus 1 Grm. HNO_3 in Cbcm.
	Luft = 1	Differenz	H = 1		
86°	2·05	—	29·6	9·53	8·43
100°	2·02	—	29·1	11·77	10·41
130°	1·92	0·10	27·6	18·78	16·62
160°	1·79	0·13	25·8	28·96	26·22
190°	1·59	0·20	23·0	49·34	43·69
220°	1·42	0·17	20·4	72·07	63·79
250°	1·29	0·13	18·6	93·03	82·30
256°	1·25		18·0	100	88·47
265°	1·24		17·9		
312°	1·23		17·8		

Digitized by Google

Der Siedepunkt liegt bei 86°, doch tritt bei dieser Temperatur bereits geringfüge Zersetzung in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche eine Gelbfärbung des Destillates verursacht, ein. Eine gleiche Folge hat die Einwirkung des Sonnenlichtes. Das beim Erhitzen der Säuren auftretende Dampfgemenge ist untersucht und tabellarisch zusammengestellt worden (49).

Wie aus umstehender Tabelle ersichtlich, bleibt von 256—312° das specifische Gewicht constant und die Zersetzung entspricht dann der Gleichung $2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O$.

Die Dampfdichte des mit trockner Luft vermischten Salpetersäuregases beträgt bei 40·5° = 2·373, bei 68·5° = 2·258 (50); die berechnete Dampfdichte ist 2·178. Bei Weissgluth tritt weitgehende Zersetzung ein und man erhält als Endprodukte Stickoxyd, Sauerstoff und Wasserdampf. Dieselbe Zerlegung wird durch den elektrischen Strom veranlasst (51). Das specifische Gewicht der Säure nimmt mit ihrer Verdünnung ab. Die concentrirteren Säuren zeigen in ihren Eigenschaften mit der höchstconcentrirten grosse Aehnlichkeit. Durch Untersalpetersäure gelb gefärbte Säure wird bei hinreichender Verdünnung in Folge Zerstörung der Untersalpetersäure durch Wasser farblos, doch enthält sie dann stets etwas salpetrige Säure, die durch Jodkaliumstärkekleister erkannt werden kann. Die verdünnten Säuren zeigen an der Luft keine Nebelbildung mehr. Da die Salpetersäure in den verschiedensten Concentrationen gebraucht wird, so pflegt man zur Erlangung einer bestimmten Säure entweder ihr specifisches Gewicht oder die Grade des BAUMÉ'schen Azotometers anzugeben. In Folgendem sind die Tabellen von URE und KOLB gegeben.

Tabelle von URE (52). Temperatur 16·5°.

Spec. Gew.	Säurehydrat	Wasserfreie Säure	Spec. Gew.	Säurehydrat	Wasserfreie Säure	Spec. Gew.	Säurehydrat	Wasserfreie Säure	Spec. Gew.	Säurehydrat	Wasserfreie Säure
1·500	93·0	79·7	1·419	69·8	59·8	1·295	46·4	39·8	1·140	23·2	19·9
1·498	92·0	78·9	1·415	68·8	59·0	1·289	45·5	39·0	1·134	22·3	19·1
1·496	91·1	78·1	1·411	67·9	58·2	1·283	44·7	38·3	1·129	21·3	18·3
1·494	90·2	77·3	1·406	66·9	57·4	1·276	43·7	37·5	1·123	20·4	17·5
1·491	89·2	76·5	1·402	66·0	56·6	1·270	42·8	36·7	1·117	19·5	16·7
1·488	88·3	75·7	1·398	65·1	55·8	1·264	41·9	35·9	1·111	18·5	15·9
1·485	87·4	74·9	1·394	64·1	55·0	1·258	40·9	35·1	1·105	17·6	15·1
1·482	86·4	74·1	1·388	63·2	54·2	1·252	40·0	34·3	1·099	16·7	14·3
1·479	85·5	73·3	1·383	62·3	53·4	1·246	39·1	33·5	1·093	15·7	13·5
1·476	84·6	72·5	1·378	61·3	52·6	1·240	38·1	32·7	1·088	14·8	12·7
1·473	83·6	71·7	1·373	60·4	51·8	1·234	37·2	31·9	1·082	13·9	11·9
1·470	82·7	70·9	1·368	59·6	51·1	1·228	36·3	31·1	1·076	13·1	11·2
1·467	81·8	70·1	1·363	58·6	50·2	1·221	35·3	30·3	1·071	12·1	10·4
1·464	80·9	69·3	1·358	57·6	49·4	1·215	34·4	29·5	1·065	11·2	9·6
1·460	79·9	68·5	1·353	56·7	48·6	1·208	33·5	28·7	1·059	10·2	8·8
1·457	79·0	67·7	1·348	55·9	47·9	1·202	32·5	27·9	1·054	9·3	8·0
1·453	78·0	66·9	1·343	54·8	47·0	1·196	31·6	27·1	1·048	8·4	7·2
1·450	77·1	66·1	1·338	53·9	46·2	1·189	30·7	26·3	1·043	7·5	6·4
1·446	76·2	65·3	1·332	53·0	45·4	1·183	29·7	25·5	1·037	6·5	5·6
1·442	75·2	64·5	1·327	52·0	44·6	1·177	28·8	24·7	1·032	5·6	4·8
1·439	74·4	63·8	1·322	51·1	43·8	1·171	27·9	23·9	1·027	4·7	4·0
1·435	73·5	63·0	1·316	50·1	43·0	1·165	26·9	23·1	1·021	3·7	3·2
1·431	72·6	62·2	1·311	49·2	42·2	1·159	26·0	22·3	1·016	2·8	2·4
1·427	71·6	61·4	1·306	48·3	41·4	1·153	25·1	21·5	1·011	1·9	1·6
1·423	70·7	60·6	1·300	47·1	40·4	1·146	24·1	20·7	1·005	0·9	0·8

Digitized by Google

Tabelle von Kolb (53).

Die mit * bezeichneten Zahlen sind direkt durch Versuche, die anderen aus jenen durch Interpolation erhalten worden.

100 Thle. enthalt.		Spec. Gew.		100 Thle. enthalt.		Spec. Gew.		100 Thle. enthalt.		Spec. Gew.	
HNO_3	N_2O_5	bei 0°	bei 15°	HNO_3	N_2O_5	bei 0°	bei 15°	HNO_3	N_2O_5	bei 0°	bei 15°
100·00	85·71	1·559	1·530	*72·39	62·05	1·455	1·432	46·64	39·97	1·312	1·295
*99·84	85·57	*1·559	*1·530	*71·24	61·06	*1·450	*1·429	45·00	38·57	1·300	1·284
*99·72	85·47	*1·558	*1·530	69·96	60·00	1·444	1·423	*43·53	37·31	*1·291	*1·274
*99·52	85·30	*1·557	*1·529	*69·20	59·31	*1·441	*1·419	42·00	36·00	1·280	1·264
*97·89	83·90	*1·551	*1·523	68·00	58·29	1·435	1·414	41·00	35·14	1·274	1·257
97·00	83·14	1·548	1·520	67·00	57·43	1·430	1·410	40·00	34·28	1·267	1·251
96·00	82·28	1·544	1·516	66·00	56·57	1·425	1·405	39·00	33·43	1·260	1·244
*95·27	81·66	*1·542	*1·514	*65·07	55·77	*1·420	*1·400	*37·95	32·53	*1·253	*1·237
94·00	80·57	1·537	1·509	64·00	54·85	1·415	1·395	36·00	30·89	1·240	1·225
*93·01	79·72	*1·533	*1·506	63·59	54·50	1·413	1·393	35·00	29·99	1·234	1·218
92·00	78·85	1·529	1·503	62·00	53·14	1·404	1·386	*33·86	29·02	*1·226	*1·211
91·00	78·00	1·526	1·499	*61·21	52·46	*1·400	*1·381	32·00	27·43	1·214	1·198
90·00	77·15	1·522	1·495	60·00	51·43	1·393	1·374	31·00	26·57	1·207	1·192
*89·56	76·77	*1·521	*1·494	*59·59	51·08	*1·391	*1·372	30·00	25·71	1·200	1·185
88·00	75·43	1·514	1·488	58·88	50·47	1·387	1·368	29·00	24·85	1·194	1·179
*87·45	74·95	*1·513	*1·486	58·00	49·71	1·382	1·363	*28·00	24·00	*1·187	*1·172
*86·17	73·86	*1·507	1·482	57·00	48·86	1·376	1·358	27·00	23·14	1·180	*1·166
85·00	72·86	1·503	1·478	*56·10	48·08	*1·371	*1·353	*25·71	22·04	*1·171	*1·157
84·00	72·00	1·499	1·474	55·00	47·14	1·365	1·346	23·00	19·71	1·153	1·138
83·00	71·14	1·495	1·470	54·00	46·29	1·359	1·341	20·00	17·14	1·132	1·120
82·00	70·28	1·492	1·467	53·81	46·12	1·358	1·339	*17·47	14·97	1·115	*1·105
*80·96	69·39	*1·488	*1·463	53·00	45·40	1·353	1·335	15·00	12·85	1·099	1·089
80·00	68·57	1·484	1·460	*52·33	44·85	*1·349	*1·331	13·00	11·14	1·085	1·077
79·00	67·71	1·481	1·456	*50·99	43·70	*1·341	*1·323	*11·41	9·77	1·075	*1·067
77·66	66·56	1·476	1·451	49·97	42·83	1·334	1·317	*7·72	6·62	1·050	*1·045
76·00	65·14	1·469	1·445	49·00	42·00	1·328	1·312	4·00	3·42	1·026	1·022
75·00	64·28	1·465	1·442	48·00	41·14	1·321	1·304	2·00	1·71	1·013	1·010
*74·01	63·44	*1·462	*1·438	*47·18	40·44	*1·315	*1·298	0·00	0·00	1·000	0·999
73·00	62·57	1·457	1·435								

Ein Gehalt an Untersalpetersäure oder salpetriger Säure erhöht das specifische Gewicht der Salpetersäure erheblich, was bei dem Verkauf der Salpetersäure nach dem specifischen Gewichte in Betracht zu ziehen ist. 1% salpetrige Säure vermehrt das specifische Gewicht etwa um 0·01 (54). Säure von 1·526 spec. Gew. erhitzt sich mit Schnee, Säure von 1·42 spec. Gew. bringt mit ihm Kälte hervor, aber erhitzt sich mit Wasser. Eine Säure von 1·30 spec. Gew. gefriert nach Dalton bereits bei —19°.

Dalton fand, dass alle Gemische von Salpetersäurehydrat und Wasser bei der Destillation schliesslich eine wässrige Salpetersäure von 1·42 spec. Gew. gaben, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei 123° constant sott. Aus der Constanz des Siedepunktes schloss er, dass das Destillat kein Gemenge, sondern eine chemische Verbindung sei, die der Zusammensetzung $2HNO_3 + 3H_2O$ oder der eines besonderen Hydrates, $4H_2O, N_2O_5$, entspräche, welches 70% wasserfreies Salpetersäurehydrat und das spec. Gew. 1·42 verlangt. Auch existirt nach Graham (55) ein basisches Kupfersalz, welches dieser Formel entspricht. Bald

Digitized by Google

Tabelle nach Graden BAUMÉ von KOLB (53).

Grade nach BAUMÉ	Spec. Gew.	100 Thle. enthalten bei 0°		100 Thle. enthalten bei 15°		Grade nach BAUMÉ	Spec. Gew.	100 Thle. enthalten bei 0°		100 Thle. enthalten bei 15°	
		HNO_3	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5			HNO_3	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5
0	1·000	0·00	0·00	0·2	0·1	28	1·242	36·2	31·0	38·6	33·1
1	1·007	1·1	0·9	1·5	1·3	29	1·252	37·7	32·3	40·2	34·5
2	1·014	2·2	1·9	2·6	2·2	30	1·261	39·1	33·5	41·5	35·6
3	1·022	3·4	2·9	4·0	3·4	31	1·275	41·1	35·2	43·5	37·3
4	1·029	4·5	3·9	5·1	4·4	32	1·286	42·6	36·5	45·0	38·6
5	1·036	5·5	4·7	6·3	5·4	33	1·298	44·4	38·0	47·1	40·4
6	1·044	6·7	5·7	7·6	6·5	34	1·309	46·1	39·5	48·6	41·7
7	1·052	8·0	6·9	9·0	7·7	35	1·321	48·0	41·1	50·7	43·5
8	1·060	9·2	7·9	10·2	8·7	36	1·334	50·0	42·9	52·9	45·3
9	1·067	10·2	8·7	11·4	9·8	37	1·346	51·9	44·5	55·0	47·1
10	1·075	11·4	9·8	12·7	10·9	38	1·359	54·0	46·3	57·3	49·1
11	1·083	12·6	10·8	14·0	12·0	39	1·372	56·2	48·2	59·6	51·1
12	1·091	13·8	11·8	15·3	13·1	40	1·384	58·4	50·0	61·7	52·9
13	1·100	15·2	13·0	16·8	14·1	41	1·398	60·8	52·1	64·5	55·3
14	1·108	16·4	14·0	18·0	15·4	42	1·412	63·2	54·2	67·5	57·9
15	1·116	17·6	15·1	19·4	16·6	43	1·426	66·2	56·7	70·6	60·5
16	1·125	18·9	16·2	20·8	17·8	44	1·440	69·0	59·1	74·4	63·8
17	1·134	20·2	17·3	22·2	19·0	45	1·454	72·2	61·9	78·4	67·2
18	1·143	21·6	18·5	23·6	20·2	46	1·470	76·1	65·2	83·0	71·1
19	1·152	22·9	19·6	24·9	21·3	47	1·485	80·2	68·7	87·1	74·7
20	1·161	24·2	20·7	26·3	22·5	48	1·501	84·5	72·4	92·6	79·4
21	1·171	25·7	22·0	27·8	23·8	49	1·516	88·4	75·8	96·0	82·3
22	1·180	27·0	23·1	29·2	25·0	49·5	1·524	90·5	77·6	98·0	84·0
23	1·190	28·5	24·4	30·7	26·3	49·9	1·530	92·2	79·0	100·0	85·71
24	1·199	29·8	25·5	32·1	27·5	50·0	1·532	92·7	79·5		
25	1·210	31·4	26·9	33·8	28·9	50·5	1·541	95·0	81·4		
26	1·221	33·1	28·4	35·5	30·4	51·5	1·559	100·0	85·71		
27	1·231	34·6	29·7	37·0	31·7						

jedoch bemerkten andere Chemiker, dass weder Siedepunkt noch specifisches Gewicht jener wässrigen Salpetersäure ganz constant blieben. So fand MILLON (56) ihren Siedepunkt bei 125—128°, ihr specifisches Gewicht zu 1·405; SMITH (37) den Siedepunkt bei 121°, das specifische Gewicht zu 1·424—1·421. MILLON nahm daher die Verbindung $2HNO_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ an und, weil er eine grössere Menge bei 125° constant übergehender Säure vom specifischen Gewichte 1·484 erhielt, auch noch die Existenz von $2HNO_3 + H_2O$. ROSCOE (58) that nun dar, dass die Zusammensetzung der übergehenden Säure keiner der angenommenen Formeln entspricht, weil die unter einem Drucke von 735 Millim. bei 120·5° C. übergehende Säure 68$\frac{0}{0}$ Hydrat enthält und bei 15° das spec. Gew. 1·414 besitzt. Dieser Gehalt an Hydrat ändert sich mit dem Barometerdrucke, so dass unter dem Drucke von

70 Millim. eine Säure von 66·7$\frac{0}{0}$ HNO_3 + 33·3$\frac{0}{0}$ H_2O constant siedend bei 65--70°
150 „ „ „ „ 67·6$\frac{0}{0}$ HNO_3 + 32·4$\frac{0}{0}$ H_2O
735 „ „ „ „ 68·0$\frac{0}{0}$ HNO_3 + 32·0$\frac{0}{0}$ H_2O constant siedend bei 120·5
1220 „ „ „ „ 68·6$\frac{0}{0}$ HNO_3 + 31·4$\frac{0}{0}$ H_2O

Digitized by Google

übergeht. Wegen der beim Vermischen von Salpetersäurehydrat auftretenden Wärmeentwicklung, sowie des höheren Siedepunkts der wässrigen Säure wegen glaubt WISLICENUS (59) an die Existenz von Polyhydraten und hält die wässrige Säure für ein Gemisch von Pentahydrat, $N(OH)_5$, und Trihydrat, $NO(OH)_3$. Das Pentahydrat siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Dissociation, welche in dem Maasse abnimmt, als der Luftdruck erniedrigt wird. Mit der Erniedrigung des Luftdrucks sinkt auch der Siedepunkt und es geht eine an Pentahydrat, also auch an Wasser reichere Säure über. Aus dem durch ROSCOE für die verschiedenen Drucke berechneten Procentgehalt an HNO_3 leitete er her, dass bei

70 Millim. Barometerstand das Gemisch	21·6 %	$NO(OH)_3$	und	78·4 %	$N(OH)_5$
150 „ „ „ „	28·0 %	$NO(OH)_3$	„	72 %	$N(OH)_5$
735 „ „ „ „	30·8 %	$NO(OH)_3$	„	69·2 %	$N(OH)_5$
1220 „ „ „ „	35·1 %	$NO(OH_3$	„	64·9 %	$N(OH)_5$

enthalte. Das specifische Gewicht der Dämpfe dieser wässrigen Säure konnte wegen eintretender Zersetzung unter Bildung von Salpetrigsäuredämpfen nicht bestimmt werden (60). Auch BERTHELOT (61) nimmt die Existenz eines Pentahydrates in wässriger Lösung an und stützt sich dabei auf die beobachtete Wärmetönung. Nach ihm werden beim Verdünnen von 1 Mol. Salpetersäurehydrat mit viel Wasser (200 Mol.) 7150 Cal. entwickelt und beim Verdünnen von

$NO_3H +$ 0·5 H_2O	mit viel Wasser . . .	5150 Cal.
$NO_3H +$ 1·0 H_2O	„ „ „ . . .	3840 „
$NO_3H +$ 1·5 H_2O	„ „ „ . . .	3020 „
$NO_3H +$ 2·0 H_2O	„ „ „ . . .	2320 „
$NO_3H +$ 3·0 H_2O	„ „ „ . . .	1420 „
$NO_3H +$ 4·0 H_2O	„ „ „ . . .	790 „
$NO_3H +$ 5·0 H_2O	„ „ „ . . .	420 „
$NO_3H +$ 6·0 H_2O	„ „ „ . . .	200 „
$NO_3H +$ 7·0 H_2O	„ „ „ . . .	60 „
$NO_3H +$ 7·5 H_2O	„ „ „ . . .	0 „
$NO_3H +$ 8·0 H_2O	„ „ „ . . .	— 40 „
$NO_3H +$ 10·0 H_2O	„ „ „ . . .	— 90 „
$NO_3H +$ 15·0 H_2O	„ „ „ . . .	—240 „
$NO_3H +$ 20·0 H_2O	„ „ „ . . .	—180 „
$NO_3H +$ 40·0 H_2O	„ „ „ . . .	— 90 „
$NO_3H +$ 100·0 H_2O	„ „ „ . . .	— 20 „

THOMSEN (62) befindet sich im Widerspruch mit BERTHELOT. KOLB (63) und BOURGOIN (64) halten die Existenz von $2HNO_3 + 3H_2O = N_2O(OH)_8$ für wahrscheinlich, weil nach ersterem beim Vermischen von Salpetersäure mit Wasser das Maximum der Contraction bei der Concentration $N_2O(OH)_8$ eintritt, nach letzterem nur dieses Hydrat durch den galvanischen Strom zersetzt wird. Auch sind nach BERZELIUS (65), LÖWE (66), CHEVREUIL (67) u. A. einige von den höheren Hydraten, $N(OH)_5$ und $NO(OH)_5$, ableitbare Salze bekannt. Aether hingegen konnten von keinem der höheren Hydrate bisher erhalten werden (68). — Die specifische Wärme verdünnter Salpetersäure ist nach THOMSEN, wenn sie auf 1 Mol. HNO_3 enthält

Vol. H_2O:	10	20	50	100	200
specifische Wärme:	0·768	0·849	0·930	0·963	0·982 bei 18°.

Digitized by Google

Die Molecularvolumina der Salpetersäurelösungen werden nach BERTHELOT (61) annähernd durch die Formel ausgedrückt: $V = 18n + 29 + \frac{39}{n + 3 \cdot 2}$

Die Salpetersäure vermag ihren Sauerstoff an leicht oxydirbare Elemente und ebensolche Verbindungen derselben abzugeben, indem sie selbst hierbei in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs verwandelt wird. So verbrennen z. B. Phosphor, Natrium, Magnesium, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff (69), Schwefelkohlenstoff (71), Ammoniak, Stickoxyd, Stickoxydul, glimmende Kohle in einer Salpetersäuredampf-Atmosphäre wie im Sauerstoff unter glänzender Lichterscheinung und häufig unter Explosion. Bei diesen Vorgängen, die sich gut zu Demonstrationen in Vorlesungen (70) eignen, treten verschiedene Flammenfärbungen auf. Schwefel wird durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Selen zu seleniger Säure, Jod zu Jodsäure, Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt. Niedrigere Oxydationsstufen der Elemente werden meist in die höchsten umgewandelt, wie z. B. schweflige, phosphorige, arsenige Säure, Eisenoxydul, Zinnoxydul in die entsprechenden Oxyde. Die Metalle werden nur dann von Salpetersäure gelöst, wenn die zunächst gebildeten Oxyde in der Säure von der betreffenden Concentration löslich sind, wie z. B. Zink, Kupfer, Quecksilber, während z. B. Antimon und Wolfram nur oxydirt, aber nicht gelöst werden. Im allgemeinen tritt Lösung in concentrirter Säure ein; nur bei den Metalloxyden, welche in concentrirter Säure unlösliche, in Wasser aber lösliche Salpetersäuresalze bilden, erfolgt eine Lösung erst in verdünnter Säure, so z. B. bei Zinn, Blei und Silber. Eisen wird durch sehr concentrirte Salpetersäure passiv gemacht, so dass es dann auch von verdünnter Säure nicht mehr angegriffen wird. Erst bei Berührung mit einem elektronegativen Metalle, z. B. mit Platin, wird es der Einwirkung der Säure wieder zugänglich. CHARPY (72) erklärt diese sogen. Passivität des Eisens aus einer langsamen, ohne Gasentwicklung erfolgenden Einwirkung der Säure. Beim Auflösen vieler nicht oxydirter Metalle in Salpetersäure tritt kein freier Wasserstoff auf, da die Salpetersäure je nach ihrer Concentration zu niederen Oxyden des Stickstoffs, sogar zu Hydroxylamin und Ammoniak reducirt wird. Löst man Zink in einer Säure von 1·42 specifischem Gewicht, so bildet sich ebenso wie bei Anwendung concentrirter rauchender Säure Nitrogentetroxyd; eine Säure von 1·35 specifischem Gewicht liefert vorwiegend N_2O_3, eine solche von 1·2 giebt NO, eine von 1·1 liefert N_2O; eine noch wasserreichere Säure endlich Ammoniak. Die Ueberführung der Salpetersäure mit Hilfe von Eisen und verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak wird auch zur quantitativen Bestimmung ersterer Säure benützt (73). Die Bedingungen, unter denen beim Auflösen von Metall in der Säure Hydroxylamin entsteht, sind bereits bei diesem angegeben worden. Gold und Platin, deren Affinität zum Sauerstoff äusserst gering ist, werden von Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen. Eine genügende Scheidung von Gold und Silber in einer Legirung mittelst Salpetersäure gelingt aber nur dann, wenn die Legirung höchstens 25 % Gold enthält, so dass keine dichte Umhüllung des Silbers durch das Gold stattfinden kann. Nach MILLON (74) und VELEY (75) üben die meisten Metalle im Zustande chemischer Reinheit auf völlig reine, verdünnte Salpetersäure keine Wirkung in der Kälte aus; erst geringe Mengen salpetriger Säure leiten die sofortige Wirkung ein. In Folge ihrer stark reagirenden Eigenschaften zerstört die Salpetersäure viele organische Substanzen, ätzt die Haut und das Fleisch unter Gelbfärbung und Erzeugung bösartiger Wunden.

Digitized by Google

Salpetersäure von mindestens 1·5 spec. Gew. entzündet (76) leicht vegetabilische Stoffe, wie Sägespähne, Heu, Baumwolle etc. Einige Forscher (77) bestreiten diese Entflammung und beobachteten nur eine beträchtliche Temperaturerhöhung. Sehr energisch wirkt Salpetersäure auf die der organischen Chemie angehörigen Körper, indem sie die Bildung von Nitroverbindungen veranlasst. Die meisten dieser Verbindungen, besonders die, welche mehrere Nitrogruppen enthalten, sind explosiv, wie z. B. Schiessbaumwolle, Pikrinsäure etc. etc.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure. Auch beim Zusammentreffen der polyhydratischen Säuren mit Metallen wird stets nur ein einziges Wasserstoffatom des Säuremoleküls durch Metall ersetzt. Die salpetersauren Salze oder Nitrate zerfallen alle in der Hitze und zwar um so leichter, je weniger positiv das in ihnen enthaltene Metall ist. In vielen Fällen entstehen zunächst basische Nitrate, die dann weiterhin vollständig zersetzt werden. Bei dieser Dissociation entsteht neben Metalloxyden oder Metall- und Nitrogentetroxyd auch Sauerstoff, weshalb alle Nitrate bei höherer Temperatur stark oxydirend wirken. Die neutralen salpetersauren Salze sind in Wasser leicht löslich, die relativ schwer löslichsten sind das Barium- und Bleisalz. Die basischen Salze der Säure sind in Wasser meist schwer löslich.

Das Salpetersäurehydrat absorbirt beträchtliche Mengen Untersalpetersäuregas (78). Die so entstehende gesättigte Lösung wird als rothe, rauchende Salpetersäure bezeichnet.

Man erhält dieselbe am besten, wenn man auf 1 Mol. englischer Schwefelsäure zwei Moleküle salpetersaures Alkali einwirken lässt. Zunächst geht bei gelindem Erhitzen unter Bildung von saurem schwefelsaurem Salz, indem erst ein Molekül des Nitrates in Reaction tritt, Salpetersäurehydrat über. Steigert man dann die Temperatur, so wirkt auch das zweite Molekül des Nitrates auf das saure schwefelsaure Salz ein. Bei der hohen Temperatur aber zerfällt die sich dabei bildende Säure fast vollständig in Wasser, Sauerstoffgas und Untersalpetersäuregas, welches letztere von dem zuerst übergegangenen Salpetersäurehydrat absorbirt wird.

Um eine recht concentrirte rothe, rauchende Säure zu erhalten, kann man die Hauptmenge des zunächst übergegangenen Salpetersäurehydrats entfernen, bevor man unter stärkerer Erhitzung zu destilliren beginnt. Auch bei Anwendung von rauchender, anstatt englischer Schwefelsäure erzielt man ein an Untersalpetersäure reicheres Präparat und zwar bereits dann schon, wenn auf 1 Mol. Salpeter 1 Mol. Schwefelsäure kommt, weil die Salpetersäure bald wasserfrei abgeschieden wird und in diesem Zustande sogleich zerfällt (79). Zur Anreicherung des Destillates an Untersalpetersäure kann man in dasselbe auch deren Dämpfe, die man durch Erhitzen von Salpetersäure und Stärkemehl erhält, einleiten oder gleich vor Beginn der Destillation mit Schwefelsäure dem Salpeter etwas Stärkemehl zusetzen (80). Da sich hierbei auch Salpetrigsäuredämpfe entwickeln, ist das Destillat in letzterem Falle meist grünlich gefärbt. Sonst besitzt es eine gelbrothe Farbe, die um so intensiver auftritt, je mehr es Untersalpetersäuredämpfe enthält. Die Concentration der rothen, rauchenden Säure ist um so grösser, je kälter man das Salpetersäurehydrat bei der Absorption der Untersalpetersäure gehalten hat. Verdünnt man die rothe rauchende Säure mit Wasser, so färbt sie sich erst grün, bei weiterer Verdünnung blau und schliesslich tritt völlige Entfärbung ein. Es wird nämlich durch wenig Wasser zunächst ein Theil der Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat und die in nicht zu verdünntem Zustande blau aussehende salpetrige Säure zerlegt, welche letztere zusammen mit der noch unzersetzten gelben Untersalpetersäure das Gemisch

Digitized by Google

grün erscheinen lässt. Ist alle Salpetersäure durch weiteren Wasserzusatz zersetzt, so erscheint die Flüssigkeit von salpetriger Säure blau gefärbt. Noch mehr Wasser zersetzt schliesslich auch die salpetrige Säure in Salpetersäurehydrat und Stickoxydgas oder die Flüssigkeit wird bereits durch Verdünnung farblos und enthält dann stets noch salpetrige Säure, die erst durch Kochen entfernt werden kann. Die beim Versetzen der rothen, rauchenden Säure mittelst Wasser auftretenden rothen Dämpfe rühren sowohl von den bei der in Folge der Mischung eintretenden Temperaturerhöhung entweichenden Untersalpetersäure- und Salpetrigsäuregasen her als auch von der Zersetzung des entweichenden Stickoxydgases, das mit dem Sauerstoff der Luft rothen Untersalpetersäuredampf bildet.

Die rothe, rauchende Salpetersäure ähnelt in ihren Eigenschaften sehr dem Salpetersäuremonohydrat, nur wirkt sie als Oxydationsmittel noch bedeutend energischer als letzteres.

Die Verwendung der Salpetersäure ist eine sehr vielseitige. In der Technik wird sie in bedeutenden Mengen zur Fabrikation der Schwefelsäure verbraucht, ferner zur Bereitung der Schiessbaumwolle, des Collodiums und vieler Zünd- und Sprengstoffe. Früher bediente man sich ihrer auch zum Gelbfärben wollener Tücher. In der Kupferstecherei wird sie zum Aetzen der Platten, von den Broncearbeitern zum Gelbbrennen, in den Waffenfabriken zum Brüniren der eisernen Gewehrläufe benützt. Ihrer Anwendung zur Scheidung von Gold und Platin von den übrigen Metallen ist bereits gedacht worden. Als vorzüglichstes Auflösungsmittel für fast alle Metalle findet sie bei analytischen Arbeiten ausgedehnte Anwendung. Sie dient zur Darstellung vieler anorganischer und organischer Präparate. In der Pharmacie gebraucht man sie als Aetzmittel und als Räucherungsmittel in Krankenzimmern. Manche Salze von ihr sind officinell, z. B. Höllenstein, salpetersaures Quecksilberoxyd etc. Endlich können, wie wir bereits sahen, alle niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs aus ihr dargestellt werden, weshalb sie auch vor diesen besprochen wird.

Erkennung und qualitative Bestimmung.

Die Erkennung der Salpetersäure beruht hauptsächlich auf ihren Oxydationsreactionen und der Bildung von Nitroprodukten mit organischen Körpern. Die zahlreichen Reactionen, welche zu ihrer Ermittelung dienen, haben erst dann einen Werth, wenn man etwa gleichzeitig vorhandene salpetrige Säure vor der Prüfung entfernt hat, weil letztere sich allen gebräuchlichen Erkennungsmethoden gegenüber genau wie Salpetersäure verhält. Die Gegenwart von salpetriger Säure erkennt man u. A. an der Bläuung einer schwach schwefelsauren Lösung von Jodkaliumstärkekleister oder Entfärbung einer Chamäleonlösung. Man entfernt die freie salpetrige Säure entweder durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder zerstört die Nitrite nach PICCINI (90) durch Harnstoff in saurer Lösung, wobei in Folge des Ansäuerns der Nitrite an der Luft immer etwas Salpetersäure gebildet wird (81). M. P. MUIR zerstört die salpetrige Säure durch Ueberführung in ihr Ammonsalz und Eindampfen des letzteren zur Trockne, wobei jedoch auch die bei der Dissociation des Salzes auftretende Säure Salpetersäurebildung veranlasst. PICCINI empfiehlt völlig neutrale Eisenchloridlösung, durch welche nur die Nitrite, niemals die Nitrate zersetzt werden sollen. Die einzige Reaction welche die Erkennung der Salpetersäure neben kleinen Mengen salpetriger Säure gestattet, ist die mit Paratoluidin. Einige Tropfen einer schwefelsauren Lösung von Paratoluidin über die Lösung eines Nitrates geschichtet, erzeugen an der

Digitized by Google

Berührungsfläche sofort eine rothe Zone, deren Färbung allmählich ins Dunkelgelbe übergeht, während bei Gegenwart von Nitriten erst eine gelbliche, nach einiger Zeit roth werdende Färbung erzeugt wird (82).

Wirft man ein salpetersaures Salz auf glimmende Kohlen oder bringt man zu einem schmelzenden Nitrat einen organischen Körper, z. B. Papier, so findet eine Verpuffung statt. Letztere erfolgt unter explosionsartigem Knall und Feuererscheinung, wenn man eine kleine Menge eines Nitrates mit gepulvertem Cyankalium mengt und das Gemisch auf einem Platinblech erhitzt. Erwärmt man ein Gemenge von salpetersaurem Salz und Kupferspähnen mit concentrirter Schwefelsäure in einem Reagenzglas, so erfüllt sich dasselbe mit braunrothen Dämpfen, indem das bei der Oxydation des Kupfers gebildete Stickoxyd mit dem Sauerstoff der Atmosphäre Untersalpetersäure bildet. Wenn man eine concentrirte Lösung eines Nitrates mit dem gleichen Volumen concentrirter, von Salpetersäure und salpetriger Säure freier Schwefelsäure mischt und auf die abgekühlte Mischung eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol schichtet (83), so färbt sich die Berührungsstelle zuerst purpurn, dann braun, bei sehr geringen Mengen Salpetersäure röthlich (85). Es findet hierbei Bildung von Stickoxyd statt, das sich in überschüssigem (noch nicht oxydirtem) Eisenvitriol mit brauner Farbe löst (84). Die Gegenwart grösserer Mengen von Chlormetallen beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Reaction, welche noch $\frac{1}{2000000}$ Grm. Salpetersäure erkennen lässt (81). Wird eine salpetersäurehaltige Lösung mit fein vertheiltem Zink, Zinkamalgam oder Zinkstaub (86) und reiner Salz- oder Schwefelsäure erwärmt, so tritt Reduction zu salpetriger Säure ein und die Flüssigkeit wird durch Jodkaliumstärkelösung gebläut. Auf dieser Reaction beruht auch die Dütenprobe von H. Hager (87). Da man die Salpetersäure, wie bereits oben gezeigt wurde, zu Ammoniak reduciren kann, so ist auch hiermit ein Mittel zu ihrer Erkennung gegeben. Bringt man z. B. zu Kalilauge ein Nitrat und etwas Aluminium, Zink oder Eisenfeile, so entweicht bei schwachem Erwärmen Ammoniak, das leicht erkannt werden kann. Salpetersäure entfärbt eine schwefelsaure Indigolösung, indem das Indigo zu Isatin oxydirt wird. Anstatt der schwefelsauren Indigolösung kann man besser noch eine Lösung reinen Indigotins anwenden (88). Fügt man zur Lösung von etwas Brucin in reiner concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit, so tritt intensive Rothfärbung ein (89). Eine Lösung von etwas Diphenylamin in reiner concentrirter Schwefelsäure erzeugt mit einem Tropfen einer Salpetersäure enthaltenden Lösung zusammengebracht eine prächtige blaue Färbung (81). Führt man einen mit Salpetersäure befeuchteten Glasstab durch einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Anilin, so entstehen in der Flüssigkeit rothe Streifen (92). Fügt man einige Tropfen Phenolschwefelsäure zu dem noch heissen Abdampfungsrückstand einer Nitrate enthaltenden Lösung, so tritt in Folge Bildung eines Nitrophenols röthlichbraune Färbung ein, die bei Zusatz von etwas Ammoniak über grün ins Gelbe übergeht (93). Hager (94) hat diesen Versuch ein wenig abgeändert. Anstatt Phenol können auch Resorcin und andere verwandte Körper als Reagentien auf Nitrate benutzt werden (95). 2 Cbcm. einer einprocentigen, absolut alkoholischen Lösung von Naphtol werden mit 3—4 Cbcm. der zu prüfenden Flüssigkeit zusammen in ein Reagenzglas gebracht. Lässt man an der Wand des letzteren etwa 2 Cbcm. concentrirter reiner Schwefelsäure vorsichtig herabfliessen, so färbt sich die Berührungsschicht je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure nach einigen Sekunden oder sofort gelb, braunroth und braunschwarz (96). Man kann auch

Digitized by Google

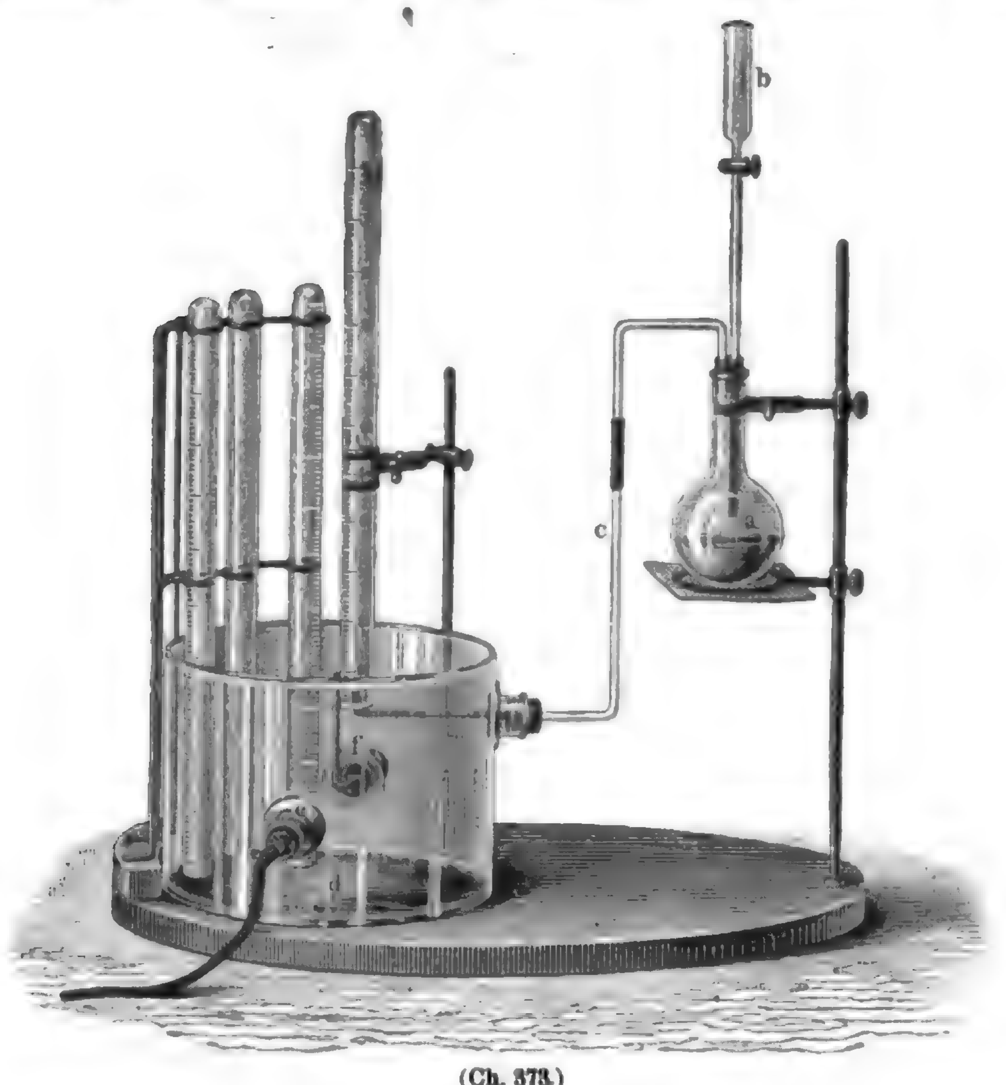
die salpetersäurehaltige neutrale oder schwach alkalische Lösung mit granulirtem Zink erhitzen und die so gebildete salpetrige Säure mit Sulfanilsäure und Naphtylamin nach GRIESS (97) nachweisen. Wendet man statt Zinkgranalien Eisenfeile oder Zinkstaub an, so geht die Reaction leicht bis zum Ammoniak (98). Bei Benützung dieser Farbenreaction zur Entdeckung von Salpetersäure ist zu beachten, dass alle diese Reagentien nicht allein mit Salpeter und salpetriger Säure, sondern auch mit einer ganzen Reihe anderer Oxydationsmittel ähnliche Färbungen veranlassen.

Quantitative Bestimmung.

Wenn man nur freie Salpetersäure in wässriger Lösung hat, so ermittelt man ihre Menge durch Bestimmung des specifischen Gewichtes der Lösung oder auf maassanalytischem Wege durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge. Man kann auch die Lösung mit Barytwasser neutralisiren, zur Trockne eindampfen und aus der Menge des salpetersauren Barium die Menge Salpetersäure berechnen. Einen etwaigen Ueberschuss an Baryt entfernt man vor dem Eindampfen der Lösung durch Kohlensäure. Ferner lässt sich nach v. SCHAFFGOTSCH die freie Säure durch Uebersättigen mit Ammoniak, Verdampfen der Flüssigkeit in einem gewogenen Platinschälchen und Wägen des bei 110—120° getrockneten salpetersauren Ammoniaks bestimmen. Die Menge der in Salzen vorhandenen Salpetersäure kann aus dem Gewichtsverlust der wasserfreien Verbindung beim Glühen erkannt werden. Je nachdem die festen Oxyde in dem ursprünglichen Zustande zurückbleiben oder nicht, wird die Substanz für sich oder unter Zusatz eines nicht flüchtigen Schmelzmittels wie Boraxglas (99), saures chromsaures Kali (100), Kieselsäure (101) geglüht (102). Diese Methode eignet sich vornehmlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Chilisalpeter und hat hierfür noch einige Modificationen erfahren (106). Durch Destillation salpetersaurer Salze mit Schwefelsäure wird alle Salpetersäure ausgetrieben und kann dann auf maassanalytischem oder gewichtsanalytischem Wege bestimmt werden (103). Die Destillation erfolgt am besten bei Wasserbadtemperatur in möglichst luftverdünntem Raume (104). Methoden, welche auf der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Alkalien und alkalische Erden beruhen, geben, falls keine andere Säure zugegen ist, meist zuverlässige Resultate. Man schlägt die Basen mit einer bekannten überschüssigen Menge des Fällungsmittels nieder und bestimmt in einem gemessenen Theil der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung die überschüssige Quantität des Fällungsmittels (105). In allen salpetersauren Salzen kann man die Menge der Säure aus dem Volumen Stickstoff, welches sie beim Glühen mit Kupfer abgeben, berechnen. Die einschlägigen Methoden sind bereits früher bei der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eingehender behandelt worden. Eine andere Bestimmungsart der Salpetersäure, welche von PELOUZE (107) zuerst angewendet wurde, beruht auf ihrer Zersetzung durch Eisenchlorür, ($6FeCl_2 + 6HCl + 2HNO_3 = 3Fe_2Cl_6 + 2NO + 4H_2O$). Eine bekannte Menge Eisenchlorür wird angewendet und der noch vorhandene unzersetzte Rest mit einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. Die Ungenauigkeiten (108) der ursprünglichen Ausführungsart sind von FRESENIUS (109) behoben worden. LUNGE (110) bedient sich statt Eisenchlorürs einer Eisenvitriollösung (111) und führt die Zersetzung in einem mit BUNSEN'schem Kautschukventil versehenen Kölbchen aus. BRAUN (112) bestimmt statt des restirenden unzersetzten Eisenchlorürs das entstandene Eisenchlorid mittelst Zinnchlorür-

Digitized by Google

lösung titrimetrisch (113). Man kann auch aus der Menge des sich bei dieser Reaction entwickelnden Stickoxyds die Menge Salpetersäure berechnen. Nach SCHLÖSING (114), welcher zuerst diese Methode, die den Vortheil hat, auch bei Anwesenheit organischer Stoffe genaue Resultate zu liefern, anwandte, wird das entwickelte Stickoxyd durch Sauerstoff und Wasser in Salpetersäure übergeführt und diese titrirt. Die Luft wird aus dem Zersetzungsgefäss durch Wasserdampf verdrängt und das Stickoxyd zunächst über Quecksilber aufgefangen und durch etwas Kalkmilch von jedem Säuregehalt befreit. WARRINGTON (115) verdrängt die Luft durch einen Kohlensäurestrom, fängt das Stickoxyd über Quecksilber auf, behandelt es mit Kalilauge und lässt es dann von einer gesättigten Lösung von Eisenchlorür absorbiren. REICHARDT (116) verdrängt alle Luft durch Wasserstoffgas und fängt das Stickoxyd über Natronlauge auf. E. WILDT und A. SCHEIBE (117) vermeiden ebenfalls die Anwendung einer Quecksilberwanne. WILFARTH (118) führt die Oxydation des Stickoxyds in alkalischer Lösung von bekanntem Gehalt mittelst Wasserstoffsuperoxyd aus. MORSE und LINN (119) lassen das Stickoxyd von einer titrirten Chamäleonlösung absorbirt werden. C. BÖHMER (120) leitet das über Chlorcalcium getrocknete Stickoxyd in einen Kaliapparat, der eine Lösung von 10 Grm. Chromsäure in 10—15 Cbcm. einer 12proc. Salpetersäure enthält, und bestimmt die Gewichtszunahme des Apparates. Man kann auch das Stickoxyd in einer graduirten Röhre auffangen und aus seinem Volumen die Menge der Salpetersäure berechnen. Derartige Apparate sind von SCHULZE (121) und WULFERT (122), von TIEMANN (123), KRATSCHMER (124), W. KREUSLER (125), L. SPIEGEL (126) beschrieben. SCHLÖSING (127) selbst hat seine ursprüngliche Methode dahin geändert, dass er einerseits das bei Ein-



(Ch. 373.)

Digitized by Google

wirkung einer bekannten Salpetermenge auf Eisenchlorür sich bildende, andererseits das unter gleichen Umständen aus der unbekannten Salpetersäuremenge gewonnene Stickoxydgas über Wasser auffängt und misst und hieraus ohne weiteres die unbekannte Salpetersäuremenge ableitet. Ein besonders geeigneter Apparat zur Ausführung dieser Methode ist von P. WAGNER (128) construirt worden und soll hier, weil er sich sehr leicht aus in den Laboratorien vorhandenen Gefässen zusammenstellen lässt, beschrieben worden. Das bei Prüfung von Chilisalpeter z. B. einzuschlagende Verfahren ist folgendes: (Fig. 373.)

In das 250 bis 300 Cbcm. fassende Kochfläschchen *a* in Fig. 19 (129) bringt man 40 Cbcm. einer im Liter etwa 200 Grm. Eisen enthaltenden Eisenchlorürlösung mit 40 Cbcm. Salzsäure, von 1·1 spec. Gew. Einige Cbcm. derselben Säure lässt man durch *b*, welches nicht in die Flüssigkeit eintaucht, einfliessen, um aus ihm die Luft zu verdrängen und schliesst den Glashahn, bevor der letzte Rest der Säure aus *b* abgeflossen ist. Das Rohr *c* taucht in das Wasser einer Glaswanne, durch deren Tubus *e* frisches kaltes Wasser eingeführt werden kann, um das bei der Operation entstehende warme und Salzsäure enthaltende Wasser durch die in den Tubus *f* eingefügte Röhre zu verdrängen. Man erhitzt jetzt den Inhalt von *a* zum Sieden, bis alle Luft verdrängt ist und bringt dann einen der in ganze oder halbe Cbcm. eingetheilten Messcylinder über die Oeffnung von *c*. Hierauf giesst man 10 Cbcm. einer Normallösung chemisch reinen salpetersauren Natrons, die im Liter 33 Grm. des Salzes enthält, in die trichterförmige Erweiterung von *b*, lässt sie langsam zu der siedenden Eisenlösung tropfen und spült dann noch zweimal mit Salzsäure von 1·1 spec. Gew. nach, welche schliesslich die Röhre *b* bis an den Glashahn wieder füllen muss. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört und das Stickoxydgas sich in dem Eudiometer angesammelt hat, entfernt man letzteres und schiebt ein anderes Messrohr an seine Stelle. In den Kolben *a* lässt man nun 10 Cbcm. einer Lösung eintropfen, welche im Liter 33 Grm. des zu untersuchenden Chilisalpeters enthält und verfährt wie zuerst. Nach Aufhören der Gasentwicklung wiederholt man das Verfahren mit neuen Salpetermengen und neuen Maasscylindern, und zwar kann man 6—7 Bestimmungen ausführen, ohne dass die Eisenchlorürlösung erschöpft wird. Die das Stickoxyd enthaltenden Cylinder bringt man in einen hohen, mit Wasser angefüllten Glascylinder und lässt sie gleiche Temperatur annehmen. Aus dem Vergleich des aus dem reinen Salpeter entwickelten Stickoxydvolumens mit den aus den zu prüfenden Proben erhaltenen Stickoxydmengen kann der Salpetersäuregehalt der letzteren leicht berechnet werden. —

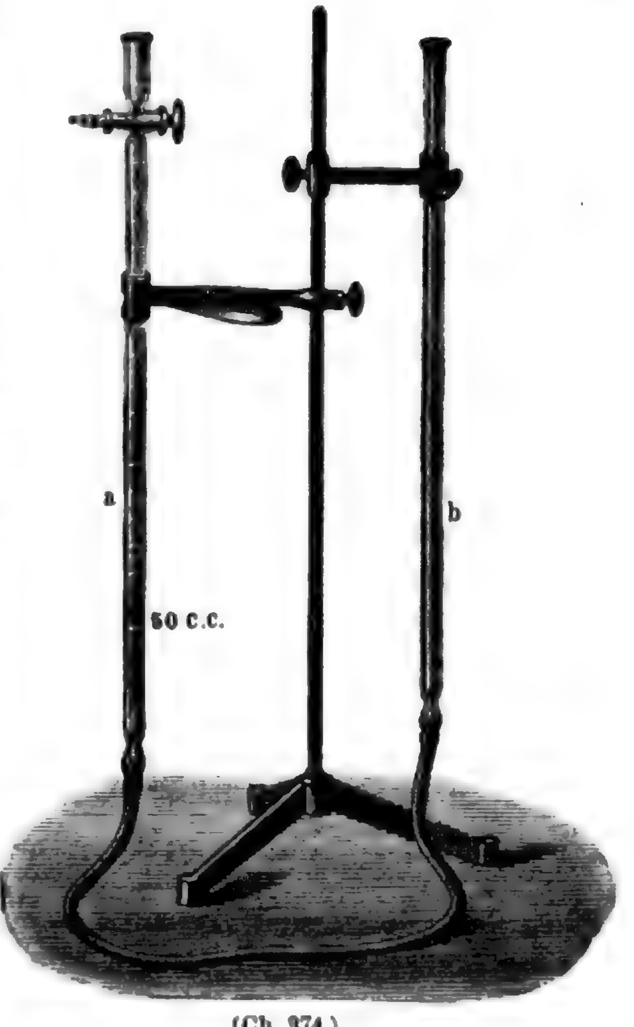
Die Salpetersäure kann auch auf jodometrischem Wege bestimmt werden. Die wässrige Lösung des Nitrats wird unter Luftabschluss durch einen Strom von Chlorwasserstoff zersetzt, ($3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NO + 3Cl$), und die entwickelten Gase werden in Jodkaliumlösung geleitet. Das ausgeschiedene Jod ermittelt man maassanalytisch mit Natriumthiosulfatlösung. Zur Controle kann man das Stickoxyd noch im SCHIFF'schen Azotometer über Natronlauge auffangen und messen (130).

Eine andere Methode der Salpetersäurebestimmung beruht darauf, dass in Schwefelsäure gelöste Säuren des Stickstoffs durch metallisches Quecksilber zu Stickoxyd reducirt werden, dessen Messung die Ermittelung jener ermöglicht. Diese Methode ist natürlich nur in Abwesenheit anderer Stickstoffsäuren für Salpetersäurebestimmungen anwendbar. Sie ist zuerst von W. CRUM, JOHN WATTS und DAVIS (131) empfohlen worden und hat dann durch das von LUNGE (132) construirte Nitrometer, besonders für Ermittelung des Stickstoffsäuregehaltes der »Nitrose« ausgedehnte Anwendung gefunden (Fig. 374).

Fig. 374 (133) zeigt das LUNGE'sche Nitrometer in seiner neuesten Gestalt. Man füllt in *b*, dessen unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht, bei offnem Hahne Quecksilber ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist, und lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch eine seitliche Bohrung des Hahnes ausfliessen. Der Hahn besitzt nämlich zwei

Digitized by Google

Bohrungen, von denen die eine die Communication mit dem in $\frac{1}{10}$ Cbcm. eingetheilten Messrohre *a* ermöglicht, die andere gekrümmte einen Ausfluss parallel der Axe des Hahnes gestattet. Nachdem man *b* tiefer gestellt, bringt man die mit Schwefelsäure gemischte zu prüfende Lösung in den Trichter von *a*, lässt sie unter Vermeidung von Lufteintritt durch den Hahn zum Quecksilber fliessen und spült mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Man muss die Substanzmenge so wählen, dass nicht mehr als höchstens 50 Cbcm. NO sich entwickeln können. Der Raum unterhalb der Theilung von *a* muss so gross sein, dass die Säure niemals mit dem Kautschukschlauch in Berührung kommen kann. Man schüttelt nachher zur Beschleunigung der Gasentwicklung das Rohr gut durch. Nach höchstens 5 Minuten, wenn die Reaction beendet ist, stellt man Rohr *b* gegen *a* in geeigneter Weise ein, liest das Volumen ab und reducirt es auf 0° und 760 Millim. Druck.



(Ch. 374.)

WARRINGTON (134) empfiehlt diese Methode namentlich zur Ermittelung kleiner Salpetersäuremengen, behauptet aber im Widerspruch mit LUNGE (135), dass sie bei Anwesenheit von viel organischen Substanzen keine genauen Resultate liefere. Für die Untersuchung der Düngerarten ist sie von SHEPERD (136) etwas modificirt worden. Zum Gebrauch des Nitrometers sind von LUNGE (137) von A. BAUMANN (138) besondere Tabellen berechnet worden, welche die dem gefundenen Volumen Stickoxyd entsprechenden Salpetersäuremengen für verschiedene Temperaturen und Drucke angeben.

Von denjenigen Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure, welche auf ihrer Ueberführung in Ammoniak beruhen, sind bereits eine Anzahl bei der quantitativen Analyse des Stickstoffs und des Ammoniaks beschrieben worden, wie die Methode von WILL und VARRENTRUP, die von KJELDAHL und deren zahlreiche Modificationen (139). Bei Abwesenheit organischer Substanzen (146) gelingt es, alle Salpetersäure in alkalischer Flüssigkeit durch Wasserstoff im *status nascens* in Ammoniak überzuführen. Auf diese Weise bestimmten zuerst FR. SCHULZE (140), dann W. WOLF (141) und HARCOURT (142) die Salpetersäure. SCHULZE reducirte mit platinirtem Zink, HARCOURT wandte zur Wafferstoffentwicklung eine Mischung von fein granulirtem Zink mit Eisenfeile und wässrige Kalilauge an, SIEWERT (143) bediente sich alkoholischer Kalilauge. Die Methoden sind von BUNSEN (144) und von HAGER (145) modificirt worden. FINKENER (147) verwirft alle auf diesem Princip beruhenden Methoden als ungenau, wird aber durch die von FRESENIUS und seinen Schülern erhaltenen Resultate widerlegt. O. v. DUMREICHER (148) wandte zur Reduction salzsaure Zinnchlorürlösung an, J. WEST-KNIGHTS (149) und B. KINNNCAR (150) empfahlen Zink und Schwefelsäure, GLADSTONE und TRIBE, sowie W. WILLIAMS (151) verkupfertes Zink, während ORMANDY und J. B. COHN (152) amalgamirtes Aluminium für wirksamer hielten. Neuerdings ist G. VORTMANN (153) die quantitative Ueber-

Digitized by Google

führung der in den Salzen enthaltenen Salpetersäure in Ammoniak auf elektrolytischem Wege gelungen. Die Lösung des Nitrates wurde in einer Platinschale mit einer genügenden Menge von reinem Kupfersulfat versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ein schwacher galvanischer Strom hindurchgeleitet. Ist alles Kupfer abgeschieden, so dampft man die Flüssigkeit auf einen kleinen Rest ein, destillirt das Ammoniak wie üblich und bestimmt es maassanalytisch. Als Metallsalz zu der Nitratlösung kann man sich auch eines Platin- oder Quecksilbersalzes, bedingungsweise auch eines Zinksalzes mit Erfolg bedienen. Auch aus dem Wasserstoffdeficit ist die Salpetersäure quantitativ bestimmt worden. Löst man Aluminium in Kalilauge, so bildet sich Thonerde-Kali unter Entwicklung von Wasserstoff, dessen Menge der des gelösten Aluminiums entspricht. Bringt man nun zu der Wasserstoff entwickelnden Mischung ein salpetersaures Salz, so wird ein Theil des Wasserstoffs dazu verbraucht, die Salpetersäure in Ammoniak zu reduciren, welcher Vorgang bei langsamem Verlaufe quantitativ verläuft. Da nun das Wasserstoffdeficit proportional der in Ammoniak übergeführten Salpetersäuremenge ist, so lässt sich letztere hieraus berechnen, nachdem man zunächst die Quantität Wasserstoff festgestellt hat, welche eine gewogene Menge des betreffenden Aluminiumpulvers beim Auflösen in Kalilauge liefert. Die Methode ist zuerst von FR. SCHULZE (154) angewandt worden und liefert nur bei Abwesenheit (155) organischer Substanzen resp. nach Zerstörung derselben (156) genaue Resultate. Rohrzucker (157) soll jedoch ohne schädlichen Einfluss sein. K. ULSCH (158) hält für die Wasserstoffentwicklung die Anwendung von mit Platin oder mit Kupfer überzogenem Eisen und einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure für vortheilhafter. Besonders bei Bestimmungen der Salpetersäure im Trinkwasser (159) und in Dungmitteln (160) ist diese Methode empfehlenswerth. Eine sehr bequeme, doch nicht ganz genaue (161) Methode beruht auf der Zerstörung des Indigofarbstoffes. BOUSSINGAULT (162) lässt die Reaction in salzsaurer Lösung unter Erhitzen, MARX (163) unter Anwendung concentrirter Schwefelsäure verlaufen. Sie ist vielfach modificirt worden (164). Statt Indigo wird von einigen die Anwendung des Indigotins vorgezogen. (165). Zur Bestimmung kleiner Salpetersäuremengen empfiehlt LONGI (166), die verdünnte, durch Diphenylamin blaugefärbte Lösung mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Zinnoxydul und überschüssiger Schwefelsäure bis zum dauernden Verschwinden der blauen Färbung zu versetzen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$4SnSO_4 + 4H_2SO_4 + 2HNO_3 = 4Sn(SO_4)_2 + 5H_2O + N_2O.$$

MOULTON (167) findet dies Verfahren ungenau. ARNAUD (168) versetzt die salpetersäurehaltige, von Chloriden zuvor mittelst Silberacetat befreite Lösung nach ihrer Concentration kochend heiss mit Cinchonaminsulfatlösung und lässt den Niederschlag vom Cinchonaminnitrat 12 Stunden absitzen.

Endlich sind zur annähernden Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure auch zahlreiche calorimetrische Methoden wegen ihrer meist leichten und raschen Ausführbarkeit vornehmlich für Wasseruntersuchungen empfohlen worden (169).

Uebersalpetersäure. P. HAUTEFEUILLE und J. CHAPPUIS (170) schliessen aus ihren spectroskopischen Untersuchungen und Beobachtungen, welche sie bei der Ozonisirung eines völlig trocknen Gemenges von Stickstoff und Sauerstoff im Spectralapparate machten, auf die Existenz einer Uebersalpetersäure resp. eines Anhydrids derselben und betrachten sie als Mittelglied zur Salpeterbildung aus Ozon und Stickstoff.

Digitized by Google

Königswasser (172). Eine Mischung der Salpetersäure mit Salzsäure, das Königswasser, *aqua regia*, genannt, weil es den König der Metalle, das Gold, löst, stand bei den Alchemisten des Abendlandes in hohem Ansehen und die Thatsache, dass auch der Schwefel von ihm »verzehrt« wird, stärkte ihre Ueberzeugung, in ihm eine Lösung zu besitzen, welche dem so eifrig gesuchten »Alkahest«, dem Universallösungsmittel, nahe komme. Bei ALBERTUS MAGNUS führt sie den Namen *aqua prima*. BASILIUS VALENTINUS wies nach, dass das sogen. Königswasser bereits GEBER durch Auflösen von Salmiak in Salpetersäure bereitet und angewandt hatte (171). Die wirksamste Mischung ist diejenige, in welcher auf 1 Vol. concentrirter Salpetersäure etwa 3 Vol. concentrirter Salzsäure kommen. Man erhält es entweder direkt durch ein derartiges Mischen der Säuren oder beim Auflösen entsprechender Mengen von Kochsalz oder Salmiak in Salpetersäure. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelb und nimmt nach und nach eine dunkelgelbe bis rothgelbe Färbung an. Beim Erwärmen treten Dämpfe von eigenthümlichem Geruche auf, welche aus Chlor und Nitrosylchlorid, NOCl, das wechselnde Mengen Chlor absorbirt enthält, bestehen (175). Die Einwirkung der Salzsäure auf die Salpetersäure erfolgt also im Sinne der Gleichung $HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + NOCl + Cl_2$. Früher nahm man an, dass sich bei der Destillation von Königswasser neben Chlor die Verbindungen $N_2O_3Cl_4$ (173) oder $NOCl_2$ (174) bilden.

Die Wirkung des Königswassers beruht in erster Linie auf dem Gehalt an freiem Chlor, erst in untergeordneterem Grade auf dem an Nitrosylchlorid. Es ist das stärkste Lösungsmittel für alle Metalle, welche mit Chlor nicht unlösliche Verbindungen bilden. Indem es selbst zu Stickoxydgas reducirt wird, giebt es den Chlorgehalt an die Metalle ab, $HNO_3 + 3HCl + Au = 2H_2O + NO + AuCl_3$. Seine Hauptanwendung findet es zur Lösung des Goldes, der Platinmetalle und zur Zersetzung gewisser Schwefelmetalle, z. B. des Zinnobers, Schwefelkiesels.

Chloride und Bromide der Salpetersäure.

Nitrylchlorid, NO_2Cl.

Diese Verbindung ist von HASENBACH (176) beim Hindurchleiten einer Mischung von Stickstoffdioxyd und Chlor durch ein rothglühendes Rohr erhalten worden. Ferner soll sie bei der Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Salpeter entstehen:

$$SO_2{}^{OH}_{Cl} + NO_2OK = NO_2Cl + SO_2{}^{OH}_{OK} \quad (177).$$

Nach ODET und VIGNON (178) bildet sie sich bei der Einwirkung eines sehr langsamen Stromes trocknen Chlors auf trocknes Silbernitrat bei 95—100°. Sie soll analog den Chloriden organischer Säuren bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf concentrirte Salpetersäure (179) oder auf Untersalpetersäure (180) oder auch aus Phosphoroxychlorid und salpetersaurem Blei (182) oder Silber (181) erhalten werden können. Untersalpetersäure mit chlorchromsaurem Kalium, $KCrO_3Cl$, soll auch diesen Körper bilden (183). Das Nitrylchlorid wird als eine gelbliche Flüssigkeit beschrieben, die bei —31° noch nicht erstarrt, bei +5° siedet, ein spec. Gew. von 1·32 bei +14° und eine Dampfdichte von 2·52—2·64 besitzt. Mit Eis färbt es sich dunkelgrün, mit Wasser zersetzt es sich ohne Gasentwicklung in Salpetersäure und Salzsäure, mit Silbernitrat bildet es Chlorsilber und Salpetersäureanhydrid.

Bereits MEISSNER (184) hat nach den oben angegebenen Darstellungsweisen kein Nitrylchlorid erhalten können, dessen Existenz durch die Untersuchungen

Digitized by Google

von WILLIAMS, W. COLLINGWOOD (185) und von A. GEUTHER (186) neuerdings überhaupt in Frage gestellt worden ist. Ersterer zeigte, dass alle oben erwähnten Darstellungsmethoden keinen Beweis für die Existenz des Nitrylchlorids enthielten. Bei Einwirkung eines Säurechlorids auf ein Nitrat entstehe nur Stickstoffdioxyd und Chlor. Er wiederholte HASENBACH's Versuch und fand, dass sich hierbei Stickstoffdioxyd und Nitrosylchlorid, NOCl, in welchem freies Chlor gelöst war, bilde und unter den uncondensirbaren Gasen sich freier Sauerstoff befinde. Leitete man das Gemenge der Gase durch eine auf 130—150° erwärmte *U*-Röhre, so erhielt man Stickstoffdioxyd und freies Chlor.

Nitrylbromid, NO_2Br.

Diesen Körper will J. HEINTZE (183) durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf bromchromsaures Kalium erhalten haben. Nach HASENBACH (176) bildet er sich beim Hindurchleiten von Bromdampf und Stickstoffdioxyd durch ein erhitztes Rohr, zerfällt aber bei der Destillation zum Theil in seine Componenten.

Nitryltribromid oder Bromsalpetersäure, $NOBr_3$.

Diese Verbindung, welche als das Bromid der trihydratischen Salpetersäure aufgefasst werden kann, bildet sich nach LANDOLT (187) beim Einleiten von Stickoxyd in abgekühltes Brom und zwar, wie P. MUIR (188) nachgewiesen hat, auch dann, wenn der Druck bedeutend herabgemindert wird. Es stellt eine braune Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·628 bei 22·6° dar, die bei raschem Erhitzen unverändert destillirt werden kann, bei langsamem Erwärmen sich aber fast völlig in Nitrosylbromid und Brom zersetzt. Beim Schütteln mit Wasser zerfällt es in Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure (189). Mit absolutem Alkohol zersetzt es sich nur langsam, mit Aether ist es mischbar. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat konnte kein Aether einer trihydratischen Salpetersäure erhalten werden. In Berührung mit Silber oder Quecksilberoxyd zersetzt es sich heftig unter Bildung von Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Metallbromid. Antimonnatrium entzündet sich im Dampfe der Verbindung.

Nitrogentetroxyd, Stickstoffperoxyd oder Untersalpetersäure, N_2O_4 und NO_2.

Diese Verbindung tritt in zwei verschiedenen Modificationen auf, welche durch die Verschiedenheit ihres Moleculargewichtes bedingt werden. Als N_2O_4 existirt sie nur unterhalb 0° in festem und flüssigem Zustande, als NO_2 nur oberhalb 140° in Dampfform. Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers wurden zuerst von GAY-LUSSAC (190) und DULONG (191), später von PELIGOT (192) ermittelt. Vor diesen galt der rothe Dampf der Verbindung, welcher stets bei der Bereitung der Salpetersäure erhalten wurde, als Dampf der letzteren und wurde später von demselben als salpetriger Dampf unterschieden.

Das Stickstofftetroxyd bildet sich direkt beim Zusammenbringen von Stickoxyd und reinem überschüssigem Sauerstoff. DULONG liess 2 Vol. des ersteren und 1 Vol. des letzteren zusammen durch eine auf —20° abgekühlte Röhre streichen, wobei er eine grünliche, beim Umgiessen gelb werdende Flüssigkeit erhielt. Trocknet man jedoch die beiden Gase vor ihrem Zusammentreten vollständig, indem man sie durch mit Aetzkali gefüllte Röhren leitet, so gelingt es, den Körper in krystallinischem Zustande und farblos zu erhalten.

Am besten stellt man die Verbindung durch Zersetzen der salpetersauren Salze der Schwermetalle, vorzugsweise des krystallwasserfreien Bleinitrats dar. Das als feines Pulver bei 150° völlig getrocknete Salz wird in einer Retorte oder Röhre aus strengflüssigem Glase erhitzt und

Digitized by Google

die sich entwickelnden braunrothen Dämpfe in eine mit Eis und Kochsalz umgebene Vorlage geleitet, in der sie sich zu einer farblosen, festen Krystallmasse condensiren.

Spuren von Wasser können nach PELIGOT bewirken, dass man das Stickstoffperoxyd nur in flüssigem Zustande erhält. Neben salpetriger Säure entsteht Stickstoffperoxyd beim Erwärmen eines Gemisches von Stärke oder arseniger Säure und Salpetersäure und zwar nach LUNGE (193) in desto grösserer Menge, je höher das specifische Gewicht der angewandten Salpetersäure ist. HASENBACH condensirt das Gasgemisch in einer Kältemischung zu Stickstofftetroxyd und Salpetrigsäureanhydrid und führt letzteres durch Einleiten von Luft oder besser von Sauerstoff in ersteres über. Durch fractionirte Destillation im Sauerstoffstrom ist gleichfalls aus einem solchen Gasgemisch reines Stickstoffperoxyd zu erhalten. (194). Eine bei 13° siedende, dem Stickstoffperoxyd isomere Verbindung, welche NYLANDER (195) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure beobachtet haben will, entsteht nicht. Hingegen behaupten, entgegen den Ansichten von LUNGE (196), sowohl WITT (197) als besonders W. RAMSEY u. J. TUDOR (198), dass das Produkt der Reaction zwischen Salpetersäure und arseniger Säure bei Abwesenheit von Wasser nur Untersalpetersäure sei. Sie beobachteten nur die Dämpfe der letzteren, wenn sie das bei Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. auftretende Wasser durch concentrirte Schwefelsäure banden und glauben deshalb, dass die Bildung der salpetrigen Säure erst secundär durch die zersetzende Wirkung des Wassers auf die primär gebildete Untersalpetersäure erfolgt. Auch durch Einwirkung von Nitrylchlorid auf salpetrigsaures Silber, sowie von Nitrosylchlorid auf Salpeter (199) ist Stickstoffperoxyd erhalten worden. Das feste Stickstofftetroxyd krystallisirt in farblosen Säulen, welche nach PELIGOT bei —9°, nach R. MÜLLER bei —11·5° bis 12°, nach RAMSAY bei — 10·1° schmelzen, einmal geschmolzen jedoch einer weit bedeutenderen Abkühlung bedürfen, ehe sie wieder erstarren. Die Schmelzwärme beträgt 37 Cal. (232). Der Siedepunkt liegt nach PELIGOT bei 22°, nach DULONG bei 28°, nach DEVILLE und TROST (200) bei 26·7°, nach GAY-LUSSAC und A. GEUTHER (186) bei 26°. Die Bildungswärmen aus den Elementen betragen nach THOMSON (201) für (N_2, O_4) — 4010 Cal., für (N, O_2) — 2005 Cal., bei wässrigen Lösungen für (N_2,O_4,Aq) + 11500 Cal., für (NO_2,Aq) = — 7755 Cal. (Absorptionswärme); ferner für (NO, O) = + 19570 Cal. Die Wärmetönung für N, O_2 ist nach BERTHELOT (202) = — 2600 Cal. Die Wärmecapacität des Dampfes ist bei niederer Temperatur beträchtlich grösser als bei höherer, indem sie jedenfalls die Wärmemenge enthält, welche bei der zunehmenden Zersetzung von N_2O_4 in NO_2-Moleküle verbraucht wird (203). Die farblosen Krystalle werden nach SCHÖNBEIN (204) schon in der Nähe ihres Schmelzpunktes hellgelb. Die Flüssigkeit färbt sich mit zunehmender Temperatur dunkler und auch der rothbraune Dampf, in den sie sich verwandelt, wird bei steigender Temperatur immer dunkler, bis er gegen 150° schwarzbraune Färbung erreicht. Bei höheren Temperaturen wird der Dampf wieder heller und erscheint oberhalb 500° völlig farblos, indem das Stickstoffperoxyd bei dieser Temperatur sich in Stickoxyd und Sauerstoff dissociirt (205). Nach anderen Beobachtungen kann man den Untersalpetersäuredampf, ohne dass er sich zersetzt, durch ein schwach rothglühendes Rohr leiten oder im zugeschmolzenen Rohr auf 500° erhitzen (206). Mit zunehmender Temperaturerhöhung und Dunkelfärbung steigt, wie die Dampfdichtebestimmungen zeigen, der Zerfall der Moleküle N_2O_4 in Moleküle NO_2, bis dann oberhalb 140° der Dampf nur aus der Verbindung NO_2 besteht. Die Verbindung NO_2

Digitized by Google

stellt demnach ein schwarzbraunes Gas dar. Dasselbe kann unter hohem Drucke in eine braunschwarze Flüssigkeit verwandelt werden, welche bei eintretender Temperaturerniedrigung immer heller wird, indem sich die einfachen Moleküle NO_2 in immer grösserer Anzahl in Doppelmoleküle N_2O_4 verwandeln, bis bei ca. — 10° die Umwandlung und Entfärbung eine vollständige geworden ist. Die Dampfdichte des mit Stickgas verdünnten Stickstoffperoxyddampfes beträgt nach PLAYFAIR und WANKLYN (207)

bei 4·2° = 2·588 bei 24·5° = 2·52
bei 11·3° = 2·645 bei 97·5° = 1·783.

Unter anderen haben noch SAINTE-CLAIRE-DEVILLE und TROOST (208) eine umfassendere Tabelle mitgetheilt, in welcher sowohl die Zersetzung sowie die Zunahme der Zersetzung für je 10° Temperatursteigerung bei gleichem Druck in Procenten angegeben ist (209).

Temperatur	Dampfdichte des Stickstoffperoxyds	Procente der Zersetzung	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für je 10°	Temperatur	Dampfdichte des Stickstoffperoxyds	Procente der Zersetzung	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für je 10°
26·7	2·65	19·96	6·5	90·0	1·72	76·61	8·8
35·4	2·53	25·65	8·1	100·1	1·68	84·83	4·4
39·8	2·46	29·23	11·0	111·3	1·65	89·23	3·1
49·6	2·27	40·C4	12·1	121·5	1·62	92·67	3·5
60·2	2·08	52·84	13·0	135·0	1·60	96·23	1·8
70·0	1·92	65·57	10·4	154·0	1·58	98·69	
80·6	1·80			183·2	1·57		

Nach NAUMANN (210) tritt bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Drucke eine Zunahme der Zersetzung ein. Mit abnehmendem Drucke sinkt die Zersetzungstemperatur. Letzteres findet seinen Ausdruck in folgender Tabelle:

Temperatur	Druck	Zersetzungsgrad in Procenten	Temperatur	Druck	Zersetzungsgrad in Procenten
26·7°	755·5	19·96	39·8°	755·5	29·23
16·0°	228·5	20·0	18·5°	136·0	29·8
35·4°	755·5	25·65	49·6°	755·5	40·0
16·8°	172·0	26·2	22·5°	101·0	39·0
39·8°	755·5	29·23			
20·8°	153·5	29·3			

L. TROOST (211) beobachtete schon bei 27° unter einem Druck von 35 Millim. völlige Dissociation. GEUTHER bestimmte das specifische Gewicht des flüssigen bei 26° siedenden Stickstoffperoxyds bei

— 5° zu 1·5035 bei — 1° zu 1·5000 + 10° zu 1·4770
— 4° zu 1·5030 bei 0° zu 1·4935 + 15° zu 1·4740
— 2° zu 1·5020 bei + 5° zu 1·4880.

Das Molekulargewicht des Stickstoffperoxyds bei gewöhnlicher Temperatur wurde nach ROULT's Methode von RAMSAY ungefähr zu 92 gefunden, also der Formel N_2O_4 entsprechend, worin eine erneute Bestätigung des aus den Dampfdichten bereits zu ziehenden Schlusses liegt, dass sich keine complicirteren Mole-

Digitized by Google

küle als zwei NO_2 bilden. Die für NO_2 berechnete Dampfdichte ist 1·5909. Setzt man voraus, dass N_2O_4 farblos, NO_2 schwarzbraun ist, so lässt sich die Dissociation der N_2O_4-Moleküle zu NO_2-Molekülen auch durch Untersuchungen über die Farbenveränderungen des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Temperaturen bestätigen (212). Eine weitere Stütze findet die Annahme, dass die Aenderung der Dampfdichten mit der Temperatur auf einer Dissociation beruhe, in den von Ed. und L. Natanson (213) beobachteten Verhältnissen der Dampfdichten zu den specifischen Wärmen. Bei einer Temperatur von 21° stieg mit dem Barometerdruck von 43 Millim. bis 640 Millim. die Dampfdichte des Stickstoffperoxyds von 2·024 auf 2·762, während sich das Verhältniss der specifischen Wärmen von 1·274 auf 1·172 verminderte. Nach Wüllner verhalten sich die meisten Gase wie CO_2, N_2O, NH_3, C_2H_4 umgekehrt, d. h. das Verhältniss der specifischen Wärmen wächst mit zunehmender Dichte. Es müssen sich also im Stickstoffperoxyddampfe die Moleküle unter geringerem Drucke zersetzen und Moleküle von kleinerer Atomzahl entstehen.

Das Spectrum des gasförmigen Stickstoffperoxyds ist ein Linienspectrum. Das Spectrum der flüssigen Verbindung beschreibt Kundt (214) als matt schwarze Banden, deren Lage mit dem Absorptionsstreifen des Dampfes übereinstimmt, und Gernez (215) bestätigt dies auch für in Benzin und Schwefelkohlenstoff gelöstes Stickstoffperoxyd. W. Vogel (218) hingegen findet, dass die Spectra der gelösten und der dampfförmigen Verbindung von einander abweichen. Nach Lück (216) und nach Moser (217) zeigt das Spectrum des Stickstoffperoxyddampfes genau dieselben Absorptionslinien, wie der Dampf der salpetrigen Säure. L. Bell (219) glaubt, dass N_2O_4 überhaupt kein Absorptionsspectrum erzeuge, sondern NO_2 allein ein solches verursache, während das farblose N_2O_4 verdünnend wirke. Die elektrische Leitungsfähigkeit des flüssigen Stickstofftetroxydes ist eine sehr geringe und zeigt nach Bogurki (220) bei wechselnder Temperatur eigenthümliche Aenderungen, welche mit der Dissociation der Verbindung in Beziehung stehen sollen. Durch den elektrischen Funken wird das Stickstoffperoxyd allmählich in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Es bilder mit Wasser kein Hydrat, sondern wird durch dasselbe zersetzt. Mit wenig kaltem Wasser zerfällt es in Salpetersäure und salpetrige Säure, auf Zusatz von mehr Wasser jedoch oder besser beim Erwärmen oder Zusatz von heissem Wasser bildet sich Salpetersäure und Stickoxyd. Beim Hinzufügen von wenig kaltem Wasser nimmt die Flüssigkeit erst eine grüne, dann eine blaue Färbung an und wird schliesslich farblos. Beim Eintröpfeln des Stickstoffperoxyds in kaltes Wasser verläuft die Färbung umgekehrt. Temperaturerhöhung oder Platindraht, sowie eckige pulvrige Körper bewirken die Entwicklung von Stickoxyd aus der farblosen Flüssigkeit, welche jedoch auch beim Kochen kleine Mengen salpetriger Säure sehr hartnäckig unzersetzt zurückhält. Da das Stickoxyd sich an der Luft wieder zu Stickstoffperoxyd und Trioxyd oxydirt, letztere aber wieder zersetzt werden, so gelingt es, das Stickstoffperoxyd vollkommen in Salpetersäure überzuführen. Wasserfreies Stickstoffperoxyd nimmt weder bei niederer, noch bei höherer Temperatur Sauerstoff auf. Ebensowenig wie das Stickstoffperoxyd ein Hydrat giebt, bildet es mit Metalloxyden oder Basen Salze. Alle derartigen Verbindungen sind Doppelsalze von Nitrat und Nitrit. An oxydirbare Körper giebt das Nitrogentetroxyd sehr leicht Sauerstoff ab, indem es dabei selbst zu Stickoxyd reducirt wird. Es bläut deshalb Jodkaliumstärkelösung. Erhitzter Phosphor und glühende Kohle verbrennen in seinem Dampfe mit erhöhtem

Digitized by

Glanze. Es wirkt stark ätzend, färbt die Haut gelb und zerstört als Dampf eingeathmet die Schleimhäute der Athmungsorgane. Da das Stickstoffperoxyd durch Wasser so leicht zersetzt wird, so kommen viele seiner oxydirenden Wirkungen wahrscheinlich der bei der Zersetzung gebildeten salpetrigen Säure zu. Wie bereits erwähnt, wird das Stickstoffperoxyd von hochconcentrirter Salpetersäure absorbirt, wobei die sogenannte rothe rauchende Salpetersäure sich bildet. Durch Einleiten von Stickoxydgas in flüssiges Stickstofftetroxyd wird dasselbe in salpetrige Säure, doch nach RAMSAY und TUDOR (198) nur zum Theil, selbst bei überschüssigem Stickoxyd, übergeführt. In Berührung mit Schwefelsäure kann es nach LUNGE (122) nicht bestehen, sondern zerfällt in salpetrige Säure, die mit einem Theil der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkrystalle) giebt, und in Salpetersäure, die sich als solche auflöst. Mit phosphorsaurem Magnesium (221) bildet es eine leicht zersetzbare Doppelverbindung $2(PO_4MgH)(NO_2)$, ebenso vereinigt es sich mit den wasserfreien Chloriden von Antimon, Wismuth, Eisen und Aluminium, z. B. $3SbCl_5 \cdot 2NO_2$ (223). Kalium entzündet sich im Stickstoffperoxyddampf bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt mit rother Flamme. Natrium zersetzt den Dampf ohne Flammenerscheinung, Zinn und Quecksilber wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzend, bei Glühhitze erzeugen Kupfer und Eisen Stickstoff und Metalloxyde. Bei Einwirkung flüssigen Stickstofftetroxyds auf Metalle entstehen salpetersaure Salze und Stickoxyd, welches letztere mit überschüssigem Tetroxyd zu salpetriger Säure wird. Nitrile entstehen hierbei nicht (224). Trocknes salpetrigsaures Silberoxyd wird von Stickstoffperoxyd nicht verändert. Kohlenoxyd wird von ihm bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure oxydirt und verbindet sich theilweise mit ihm zu einer sehr flüchtigen, durch Wasser zersetzbaren Flüssigkeit (176). Auf organische Körper (176) wirkt es meist gleichzeitig oxydirend und nitrirend (225). Ueber die Constitution des Stickstofftetroxyd sind die Ansichten verschieden. Alle drei für die flüssige und feste Verbindung möglichen Formeln haben Vertheidiger gefunden. Jedenfalls steht fest, dass in allen 3 Formeln

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ NO_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ O \\ | \\ NO \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} NO & - & O \\ \| & & | \\ NO & - & O \end{array}$$

die Verschiebbarkeit der an Stickstoff gebundenen Sauerstoffatome sehr leicht ist, so dass bei Einwirkung verschiedener Körper bald die Gruppe NO_2, bald $O--NO$ hervortritt (226). V. MEYER (227) spricht sich besonders für die dritte, R. GÜNSBERG (228) für die erste Formel aus, doch scheint die zweite Formel, in welcher das Stickstofftetroxyd als Nitrosylnitrat aufgefasst ist, den meisten Thatsachen am besten Rechnung zu tragen. Sie erklärt am einfachsten den Zerfall des Stickstofftetroxyds in Salpetersäure und salpetrige Säure, sowie seine Synthese aus Nitrosylchlorid und Silbernitrat, ferner die Bildung von Silbernitrat beim Erhitzen von Silbernitrit (229). Auch dass beim Einleiten des Dampfes in eine Auflösung von Anilin in Benzol nur salpetersaures Diazobenzol und Wasser entsteht (230), entsprechend der Gleichung:

$$NO_2 \cdot O \cdot NO + H_2N \cdot C_6H_5 = NO_2ON:NC_6H_5 + H_2O$$

kann als Beweis für diese Constitutionsformel geltend gemacht werden.

Für die quantitative Bestimmung des Stickstofftetroxyds benützt man seine Eigenschaft, durch Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure zersetzt zu

Digitized by Google

werden. Man bestimmt die Menge der letzteren und berechnet daraus die Menge an Stickstofftetroxyd. 1 Molekül HNO_2 entspricht 2 Molekülen NO_2 (231).

Das von GAY-LUSSAC (174) beim Erhitzen von Königswasser erhaltene Chlorid des Stickstoffperoxyds $NOCl_2$, sowie das von LANDOLT beschriebene Bromid $NOBr_2$, sind, wie bereits oben erwähnt wurde, nur Auflösungen von Halogen in Nitrosylchlorid resp. -bromid (175).

Das Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3.

Das Stickstofftrioxyd ist ein höchst unbeständiger Körper, welcher die immerwährende Neigung zeigt, in Stickstofftetroxyd und Stickoxyd zu zerfallen. Infolge dieser Tendenz zur Dissociation wird seine Existenz überhaupt von manchen Chemikern angezweifelt, indem sie seine flüssige Modification als eine Lösung von Stickoxyd in Stickstofftetroxyd (223), seinen Dampf als ein Gemenge von NO und NO_2 betrachten. Sehr viele, noch weiter unten zu erörternde Umstände sprechen jedoch für das Vorhandensein dieses Körpers. Stickstofftrioxyd bildet sich beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Hindurchleiten beider Gase durch ein erhitztes Rohr (176). Ferner erhält man es beim Zersetzen von flüssigem Nitrogentetroxyd durch wenig Wasser, sowie beim Einleiten von Stickoxydgas in Nitrogentetroxyd (234). Auch bei allen durch Salpetersäure bewirkten Oxydationen, so bei der Einwirkung von Arsenigsäureanhydrid oder von Stärke (235) auf Salpetersäure, beim Auflösen von Metallen, z. B. von Kupfer in dieser Säure, sowie beim Einleiten von Stickoxydgas in dieselbe bilden sich die Dämpfe des Nitrogentrioxydes. Bei allen diesen Processen entsteht aber neben ihm noch Stickoxyd und Stickstofftetroxyd und zwar ist die Quantität dieser Beimengungen nach LUNGE wesentlich von der Concentration der Salpetersäure abhängig und am geringsten bei einer Säure von 1·30—1·35 specifischem Gewicht, während eine schwächere Säure die Entwicklung von viel Stickoxyd, eine stärkere eine solche von viel Stickstofftetroxyd ergiebt (193). Stickstofftrioxyd soll sich auch in regelmässigem Gasstrom entwickeln, wenn man Nitrosylschwefelsäure durch tropfenweise Zugabe von Wasser zersetzt (236). FRITZSCHE (237) erhielt durch Destillation einer bei einer galvanischen Batterie zur Verwendung gelangten Salpetersäure ein Gasgemenge, das er trocknete und in abgekühlten Vorlagen zu einer Flüssigkeit verdichtete, welche dann nach mehrfacher Rectification einen Gehalt von etwa 93·4 Proc. Salpetrigsäureanhydrid ergab.

Zur Darstellung (238) von möglichst reinem flüssigen Nitrogentrioxyd kühlt man ein Gemenge von 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff, welche Gase man vorher sorgfältig getrocknet hat, in Glasgefässen auf sehr niedrige Temperatur ab. Man sammelt zu diesem Zwecke beide Gase getrennt in Gasometern an und lässt jedes für sich in zwei Glascylinder treten, die concentrirte Schwefelsäure enthalten, welche den Durchgang der Blasen im Verhältniss von 1 zu 5 leicht zu beobachten gestattet. Selbstverständlich müssen für diesen Zweck die die Gefässe mit den Gasometern verbindenden Gasleitungsröhren gleich weit sein und gleich tief in die Schwefelsäure eintauchen. Die austretenden Gase werden durch schwefelsäuregetränkte Bimsteinstücke von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit und gelangen in einem dreischenkligen Glasrohr zur Vereinigung. Nachdem sie sich hier im Sinne der Gleichung $4NO + O_2 = 2N_2O_3$ zu Stickstofftrioxyd verbunden haben, wird letzteres in einem Condensationsapparat, der durch ein Gemisch von Kochsalz und Eis auf etwa — 18° abgekühlt ist, verflüssigt.

FRITZSCHE (239) stellt ziemlich reines flüssiges Anhydrid dar, indem er zu 92 Thln. Nitrogentetroxyd, welches auf —20° abgekühlt ist, durch ein Capillarrohr 45 Thle. Wasser zufliessen lässt. Hierbei findet nur eine unbedeutende Entwicklung von Stickoxydgas statt und es entstehen zwei nicht mischbare

Schichten, von denen die untere blaugrün, die obere hellgrün ist. Diese Flüssigkeit erhitzt er allmählich bis auf 25° und fängt das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf. Dieses Destillat ist indigblau gefärbt und enthält vorzugsweise Salpetrigsäureanhydrid. Bei dem Versuch, es zu rectificiren, zerfällt es jedoch in Stickoxyd und Stickstoffperoxyd. Die hellgrüne Flüssigkeit ist jedenfalls das Produkt einer unvollständigen Umsetzung von Stickstoffperoxyd und Stickoxyd zu Stickstofftrioxyd, welche auch von PELIGOT beim Behandeln von krystallinischem Stickstofftetroxyd mit getrocknetem Stickoxydgas und Condensiren der sich hierbei entwickelnden Dämpfe beobachtet wurde.

Das reine Salpetrigsäureanhydrid stellt bei —10° nach Ansicht der meisten Chemiker eine indigblaue Flüssigkeit dar, welche bei —30° noch nicht erstarrt, und nach HASENBACH bei +2°, nach A. GEUTHER bei +3·5° (186), nach anderen unter 0° bereits unter theilweiser Zersetzung siedet, indem sie braunrothe Dämpfe ausstösst. Nach RAMSAY (240) ist diese Flüssigkeit selbst bei —90° noch in Dissociation begriffen, so dass derselbe glaubt, dass das Stickstofftrioxyd überhaupt nicht in chemisch reinem Zustande, sondern nur als Auflösung in seinem Zersetzungsprodukt, dem Stickstofftetroxyd existire. GAINES (241) ist der Meinung, dass die Blaufärbung des Salpetrigsäureanhydrids durch Spuren von Feuchtigkeit verursacht werde, das trockne Anhydrid aber eine hellgrüne Flüssigkeit, die sich mit der blauen nur schwer mische, darstelle. Die Condensation des Trioxyddampfes zu dieser Flüssigkeit trete unter 755 Millim. Druck schon bei 14·4° C. ein. Hinsichtlich der Färbung stimmt GAINES mit DULONG (242) überein, welcher beim Abkühlen eines trocknen Gemisches von 4 Vol. Stickoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas auf —20° das Anhydrid als eine grüne, sehr flüchtige Flüssigkeit erhalten haben will, die jedoch von den meisten als ein Gemenge von Salpetrigsäureanhydrid und Stickstoffperoxyd betrachtet wird. Die braunrothen Dämpfe, in welche sich die Flüssigkeit verwandelt, sowie diejenigen, welche beim Behandeln von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure auftreten, enthalten nach Ansicht vieler Chemiker überhaupt kein Stickstofftrioxyd mehr, sondern sollen aus Stickoxyd und Stickstoffperoxyd bestehen. WITT (230) begründet seine Ansicht damit, dass beim Einleiten dieser braunrothen Dämpfe in eine Anilinlösung in Benzol unter Entweichen von Stickoxyd dasselbe Diazobenzolnitrat entsteht, wie beim Einleiten von Stickstoffperoxyddämpfen. Nach MOSER (217) liefern diese Dämpfe dasselbe Absorptionsspectrum wie Stickstoffperoxyd. Nach RAMSAY und TUDOR CUNDALL (198) soll aus diesen Dämpfen erst durch Einwirkung von Feuchtigkeit in secundärer Reaction salpetrige Säure gebildet werden. LUNGE insbesondere hält jedoch die Existenz des Nitrogentrioxydes auch im gasförmigen Zustande aufrecht und behauptet, dass jene aus Salpetersäure und Arsentrioxyd entwickelten Dämpfe Nitrogentrioxyd enthalten. Er schliesst dies daraus, dass auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Sauerstoff niemals alles NO in N_2O_4 resp. NO_2 übergeführt werde, was doch der Fall sein müsste, wenn jene Dämpfe nur aus NO und N_2O_4 resp. NO_2 bestehen würden (243). Reines N_2O_3 geht nach seinen Arbeiten auch bei Gegenwart von sehr viel überschüssigem Sauerstoff nie vollständig in N_2O_4 über (244), wie auch die Untersuchungen der Stickstoffoxyde in den normalen Kammeraustrittgasen bei der Schwefelsäurefabrikation ergab (245). WITT's Beweisführung widerlegt LUNGE (226), indem er den Verlauf der Reaction im Sinne folgender Gleichung annimmt:

$$C_6H_5NH_2 + 2N_2O_3 = C_6H_5N_2NO_3 + 2NO + H_2O.$$

Digitized by Google

Nach LUNGE's Ansicht wird das Salpetrigsäureanhydrid beim Verdampfen nur theilweise, nie aber völlig dissociirt. Eine Tendenz zur Steigerung der Dissociation ist vorhanden mit wachsendem Luftüberschuss, aber sie ist unabhängig von Temperaturerhöhung. Selbst bei 150° existirt ein Theil des Dampfes noch undissociirt (246).

Das flüssige Anhydrid zeigt folgende Dichten nach GEUTHER (186):

bei —8° 1·4640	bei —1° 1·4510	bei +1° 1·4485
bei —4° 1·4555	bei 0° 1·4490	bei +2° 1·4470.

Die Wärmetönung bei Bildung der gasförmigen Verbindung beträgt für $N_2 + O_3 = -22·2$ Cal. nach BERTHELOT. Die Constitution des Salpetrigsäureanhydrids wird gewöhnlich zu $O\begin{smallmatrix}\diagup N=O\\ \diagdown N=O\end{smallmatrix}$ angenommen; R. GÜNSBERG (228) bevorzugt hingegen die Formel $\begin{matrix}NO_2\\ |\\ NO\end{matrix}$.

Bringt man Salpetrigsäureanhydrid in Wasser, so sinkt es zunächst darin unter, löst sich aber dann in beträchtlicher Menge zu einer bläulichen Flüssigkeit ohne Zersetzung, wenn die Temperatur der Lösung 0° nicht übersteigt. Bei geringer Temperaturerhöhung beginnt sogleich der Zerfall in Stickoxyd und Salpetersäure. Ob sich beim Lösen des Anhydrids in Wasser das Hydrat der salpetrigen Säure, HNO_2, bildet, ist, trotz der Behauptung von REINSCH (247), sehr unwahrscheinlich, da die Analysen der blauen Flüssigkeit der Existenz eines Hydrates widersprechen. Stickstofftrioxyd kann neben Salpetersäure in einer Lösung bestehen, da das gleichzeitig auftretende Stickoxyd mit einer Salpetersäure bestimmter Concentration salpetrige Säure bildet. Je verdünnter die wässrige Lösung des Anhydrids ist, desto beständiger ist sie auch. Die in Lösung befindliche salpetrige Säure stellt dann vielleicht ein Trihydrat dar. Beim Erwärmen der Lösung jedoch oder bei Zusatz von indifferenten Pulvern wie Sand, Gyps und besonders Kohle zerfällt sie in Wasser und Anhydrid und dann weiter in Salpetersäure und Stickoxyd (248). Vermengt man das Anhydrid mit wenig Wasser, so entwickelt sich sofort unter Bildung von Salpetersäure reines Stickoxydgas. Die Zersetzung der salpetrigen Säure in wässriger Lösung verläuft im Sinne der Gleichung $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$, nach CL. MONTEMARTINI (249), der auch die Geschwindigkeit dieser Zersetzung berechnet hat. Die Wärmetönungen bei Bildung der wässrigen Lösungen sind von THOMSON (250) und BERTHELOT (251) berechnet worden. Beide fanden nahezu dieselben Werthe. Die THOMSEN'schen Zahlen sind folgende

(N_2, O_3, Aq)	= — 6820 Cal.	(wässrige Lösung)
(N_2, O_2, O, Aq)	= — 36330 Cal.	(aus Stickoxyd gebildet)
(N, O_2, H, Ag)	= — 30770 Cal.	
(NO, O, H, Aq)	= + 52345 Cal.	(aus Stickoxyd gebildet)
$(N_2, 2H_2O)$	= — 71770 Cal.	(Produkt NH_4NO_2).

Die verdünnte wässrige Lösung der salpetrigen Säure wirkt stark reducirend; so wird Chlorsäure in chlorige Säure und schliesslich in Salzsäure verwandelt, Wasserstoff-Blei-Manganhyperoxyd werden reducirt, aus Goldchlorid das Metall abgeschieden, die dunkelbraune Lösung von Silberhyperoxyd in kalter Salpetersäure entfärbt. Bei allen diesen Vorgängen geht die salpetrige Säure in Salpetersäure über. Andererseits wirkt die salpetrige Säure aber auch oxydirend und geht hierbei in Stickoxyd, selbst in Stickoxydul über (253). So macht sie aus

Digitized by Google

Jodkalium Jod frei. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie bei Gegenwart anderer Säuren zu Hydroxylamin- und weiterhin zu Ammonsalz reducirt (253). Die Bildung von Hydroxylamin kann nach DRECHSEL (254) auch dadurch hervorgerufen werden, dass die salpetrige Säure in anderer als der oben geschilderten Art mit Wasser zum Theil zerfallen kann, nämlich im Sinne der Gleichung $3NO_2H + H_2O = NH_2OH + 2NO_3H$. Schwefelwasserstoff scheidet Schwefel aus und bildet Ammoniumnitrat, mit salpetrigsaurem Silber oder Quecksilberoxydul wird jedoch bei Gegenwart von Wasser neben Stickoxyd und Ammoniak auch Hydroxylamin gebildet (255). Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydirt; unter geeigneten Bedingungen entstehen hierbei auch Schwefelstickstoffsäuren, mit Schwefelsäure bildet sie Nitrosylschwefelsäure. Mit Harnstoff zerfällt die salpetrige Säure in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser (256). Von Natronlauge lässt sich Salpetrigsäureanhydriddampf nicht ohne Verlust absorbiren, da theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet (257).

Die salpetrige Säure bildet mit Basen Salze (260) und zwar normale und basische, welche Nitrite heissen. Die normalen Salze leiten sich von dem im freien Zustande nicht existenzfähigen Hydrat, $OH—NO$, ab, die basischen von den beiden anderen möglichen Hydraten, $N(OH)_3$ und $N_2O(OH)_4$. In jedem Falle aber wird nur immer ein Wasserstoffatom in demselben Säuremolekül durch Metall ersetzt. Die salpetrige Säure ist einbasisch. Die Salze der Säure, besonders die der Alkalien und das Ammoniumsalz, sind in der Natur, wenn auch nur in geringen Mengen, vielfach verbreitet. Ihre Bildung geht fast immer derjenigen der Nitrate voran, weshalb ihr Vorkommen sowie ihre Entstehung bei letzteren bereits besprochen wurde (258). Sie befinden sich in der Atmosphäre, den atmosphärischen Niederschlägen, im Erdboden und thierischen Secreten, wie Nasenschleim, Speichel (259), Harn. Die Nitrite der Alkalien sind gegen Hitze beständiger als die Alkalinitrate, aus denen sie durch schwaches Glühen oder Zusammenschmelzen mit Blei erhalten werden können. Sie zersetzen sich erst bei Weissglühhitze in Alkalisuperoxyd, Stickstoff und etwas Sauerstoff. Auch durch Einleiten von Stickstoffperoxyd in Alkalilauge entstehen sie neben Nitraten, von denen sie infolge ihrer grösseren Löslichkeit in Weingeist getrennt werden können. Alle übrigen Salze werden am besten aus dem schwer löslichen und daher leicht zu reinigenden Silbernitrit durch Wechselzersetzung mit Metallchloriden oder aus Bariumnitrit durch Umsetzung mit Sulfaten erhalten. Die Nitrite der schwächer positiven Metalle zerfallen schon bei mässiger Hitze in Metalloxyd und Salpetrigsäureanhydrid resp. dessen Zersetzungsprodukte. Silbernitrit zerfällt direkt in Metall und Stickstoffperoxyd, Ammoniumnitrit in Wasser und Stickstoff. Durch Säuren, am besten durch Schwefelsäure, werden die Lösungen aller Nitrite zersetzt, indem Nitrogentrioxyd und dessen Zersetzungsprodukte als braunrothe Dämpfe entweichen. Ist die Nitritlösung sehr concentrirt, so entwickelt sich beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nur Stickoxyd, indem gleichzeitig Salpetersäurehydrat entsteht (261). Die Salpetrigsäuresalze zeigen all die reducirenden Eigenschaften der salpetrigen Säure. Mit den Jodiden der Alkoholradicale bildet Silbernitrit neben Nitroverbindungen auch Salpetrigsäureäther (262), so entsteht z. B. aus $C_2H_5J + AgNO_2$ ein Gemisch von $C_2H_5NO_2$ und C_2H_5ONO. Die salpetrigsauren Salze bilden sowohl Doppelsalze mit Metallchloriden (263), wie auch mit Nitriten, so existiren unter anderen die Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd

Digitized by Google

(264), $3CsNO_2 + Co(NO_2)_3 + H_2O$ und $3RbNO_2 + Co(NO_2)_3 + H_2O$; auch ein dreifaches Salz, $PbCuK_2(NO_2)_6$, ist erhalten worden (265).

Qualitative Bestimmung und Erkennung.

Die eben erwähnten Eigenschaften der Nitrite geben bereits die Mittel zur Erkennung der salpetrigen Säure an die Hand. Charakteristisch sind das schwerlösliche Silbernitrit, fernerhin die Entfärbung von Chamäleonlösung bei Zusatz einer verdünnten Säure, Ausscheidung von Schwefel beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, Braunfärbung der mit Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung durch Pyrogallussäure (266), die orange-rosa Färbung bei Zusatz von Cyankalium, von etwas Chlorkobaltlösung und wenig Essigsäure (267), die tief dunkle Rothfärbung, die mit Rhodankaliumlösung erst dann eintritt, wenn man noch eine Mineralsäure hinzufügt und die bei Alkoholzusatz oder kurzem Kochen verschwindet, die Färbungen mit Phenolen (268), salpetersaurem Quecksilberoxydul (269), mit Sulfanilsäure (270) und Naphtylamin, am besten in essigsaurer Lösung (271). Bläuung auf Zusatz von schwefelsaurem Diphenylamin und Schwefelsäure (272). Ausserordentlich empfindlich ist die Gelbfärbung veranlassende Reaction mit Metadiamidobenzol, die auch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd anwendbar ist (274). Mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung (275) oder Jodzinklösung (276), welche eine äusserst empfindliche Bläuung bewirkt, darf bei gleichzeitiger Anwesenheit sonstiger Jodmetalle zersetzender Substanzen (Jodsäure, Ferrisalze etc.) nicht angewandt werden (277). Die Reaction ist besonders scharf, wenn die Lösung mit Schwefelsäure oder Essigsäure (278) angesäuert wird (279). Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt in neutralen Lösungen eine schwach bräunlich gelbe, bei Zusatz von Essigsäure schwarzbraun werdende Färbung (280).

Quantitative Bestimmung.

In salpetrigsauren Salzen und deren Lösungen ermittelt man den Säuregehalt auf indirektem Wege, indem man die Mengen der Basen bestimmt, welche an die Säure gebunden waren. Bei Abwesenheit von Nitraten oder anderen Stickstoffverbindungen kann man auch die Substanz mit Kupferoxyd mischen, verbrennen und den entwickelten Stickstoff messen, alle salpetrige Säure in Ammoniak überführen, oder die Oxydationswirkung auf Eisenoxydulsalze feststellen, die Bestimmung in LUNGE's Nitrometer ausführen und alle diese Methoden in derselben Weise anwenden, wie sie bei der Bestimmung der Salpetersäure gehandhabt werden und bereits oben ausführlich besprochen wurden. Soll salpetrige Säure neben Salpetersäure bestimmt werden, so kann dies durch Titriren mit einer sehr verdünnten Chamäleonlösung in zufriedenstellender Weise geschehen, indem man einen Ueberschuss letzterer mit Oxalsäure oder Ammoniumferrosulfat nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zurücktitrirt. Auch mit einer Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalte und Zurücktitriren mit Eisenoxydullösung (281), ferner durch Ueberführen einer Normallösung von Anilin in Diazobenzol, indem man Jodkaliumstärke als Indicator anwendet (282), lässt sich salpetrige Säure neben Salpetersäure bestimmen. Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung der beiden Säuren in derselben Lösung, welche auf der Zersetzung der Nitrite durch Chlorammonium gegründet sind, haben TH. ROSENBLADT (264) und CUTHBERT DAY (283) angegeben. Das bei der Zersetzung erhaltene Stickstoffvolumen ist hierbei doppelt so gross als der Stickstoffgehalt an Nitrit. Die Einwirkung von Harnstoff auf salpetrige Säure ist auch zur quantitativen Analyse letzterer verwerthet worden. Nach EMMERLING (284) geht die Zerlegung um so vollständiger und rascher vor sich, je stärkere Säure in der Lösung vorhanden

Digitized by Google

ist, während nach CLAUS (285) starke Säure einen glatten Zerfall hindern soll. PERCY FRANKLAND hat die Harnstoffmethode für die gleichzeitige Bestimmung von salpetriger Säure und Salpetersäure, selbst bei Gegenwart von Ammoniak ausgearbeitet (286). In seltnen Fällen oxydirt man zur Analyse die salpetrige Säure erst zu Salpetersäure und bestimmt dann diese. Die Oxydation kann durch Digeriren mit Bariumsuperoxyd oder Bleisuperoxyd erfolgen (287). Kleine Mengen salpetriger Säure werden, bei Wasseruntersuchungen besonders, auf calorimetrischem Wege bestimmt, indem man die entstandenen Färbungen mit denjenigen von Lösungen bekannten Salpetrigsäuregehaltes vergleicht und die zu prüfende Lösung so lange mit Wasser verdünnt, bis die Färbungen gleich intensiv erscheinen. Besonders häufig verwendet man die mit Jodamylum (288) und die mit Metadiamidobenzol erzeugten Färbungen. Doch wird auch bei Wasseruntersuchungen das Kaliumpermanganatverfahren mit Erfolg angewandt (289), was allerdings nur dann geschehen darf, wenn das Wasser nicht organische Substanzen, die Chamäleonlösung reduciren, enthält, wie dies besonders bei Torfböden entstammenden Wässern der Fall zu sein pflegt (290).

Chloride und Bromide der salpetrigen Säure.

Nitrosylchlorid oder Chlorsalpetrige Säure, NOCl.

Nitrosylchlorid bildet sich nach GAY-LUSSAC (291) neben Nitrylchlorid, wenn man 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Chlor zusammen auf — 15 bis 20° abkühlt; ferner beim Einleiten von Salzsäuregas in stark abgekühltes Nitrogentetroxyd (292). Es entsteht auch bei der Einwirkung der aus flüssigem Nitrogentetroxyd entweichenden Dämpfe auf gut gekühltes Phosphorchlorür neben Pyrophosphorsäurechlorid (293); sowie bei Einwirkung von Arsenchlorür auf Stickstofftrioxyd. NAQUET (294) liess äquivalente Mengen Kalisalpeter und Phosphorchlorid in der Kälte auf einander wirken und trennte das Gemenge von Phosphoroxychlorid und Nitrosylchlorid durch fractionirte Destillation. Die beim Destilliren von Königswasser (175) übergehende Flüssigkeit besteht aus Nitrosylchlorid, welches Chlor absorbirt enthält. GIRARD und PABST (295) stellen es durch Destillation von Bleikammerkrystallen mit Chlornatrium dar. Nach TILDEN (296) leitet man am besten zu seiner Darstellung, die durch Erhitzen von Königswasser erhaltenen Dämpfe in concentrirte Schwefelsäure bis zur Sättigung und destillirt dann die Flüssigkeit mit trocknem Chlornatrium.

Das Nitrosylchlorid ist eine gelblichrothe, bei — 8° siedende Flüssigkeit, deren Dampf nach TILDEN bei 10° das spec. Gew. 2·33 bis 2·29 besitzt. Seine Dampfdichte verhält sich normal bis gegen 700°. Bei höheren Temperaturen scheint Dissociation (in NO und Cl_2) einzutreten, deren Betrag gegen 1000° auf ca. 50 Proc. zu schätzen ist (297). Mit Schwefelsäureanhydrid bildet es Nitrosultosäurechlorid, mit vielen Metallchloriden vereinigt es sich zu Doppelverbindungen. Schmilzt man flüssiges Nitrosylchlorid mit Metallen in eine Röhre ein, so bilden sich je nach der Art des Metalles bei gewöhnlicher Temperatur schon oder beim Erwärmen bis zu 100 theils ölige, theils feste Verbindungen der Metallchloride mit NOCl, die alle ziemlich unbeständig, sehr zerfliesslich sind und von Wasser rasch zersetzt werden (298). Mit Basen bildet Nitrosylchlorid Chlormetall und salpetrigsaures Salz.

Nitrosylbromid, NOBr.

Das Nitrosylbromid entsteht nach LANDOLT (299), wenn man Stickoxyd in auf — 7 bis — 15° abgekühltes Brom so lange einleitet, bis dass das Gas unabsorbirt hindurchgeht. Die schwarzbraune Flüssigkeit wird dann unter guter

Digitized by Google

Kühlung der Dämpfe destillirt, das unterhalb 30° übergehende stellt das Nitrosylbromid dar. PABST und GIRARD (295) erhielten es bei der Destillation von Bleikammerkrystallen mit Bromkalium. Jedenfalls ist es auch in der Flüssigkeit enthalten, welche sich durch Condensation der sich beim Destilliren von Brom kalium mit concentrirter Salpetersäure entwickelnden rothbraunen Dämpfe bildet.

Das Nitrosylbromid ist eine schwarzbraune Flüssigkeit, die nach LANDOLT bei — 2°, nach GIRARD und PABST bei + 19° siedet und nach O. FRÖHLICH (300) hierbei theilweise in NO und Br zerfällt. Bei höherer Temperatur tritt vollständige Dissociation in NO und Br ein. In eiskaltem Wasser sinkt es unverändert unter, zersetzt sich aber schon bei geringer Temperaturerhöhung in Bromwasserstoff und salpetrige Säure und weiter in Salpetersäure und Stickoxyd. Mit Basen giebt es Brommetall und salpetrigsaures Metall (301).

Das Stickstoffmonoxyd oder Stickoxyd, NO.

Das Stickoxyd, welches bei Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle sich entwickelt, wurde zuerst von VAN HELMONT beobachtet, jedoch mit dem kohlensauren Gas verwechselt und wie dieses *spiritus sylvestris* genannt. Auch MAYOW 1669 u. a. erkannten es nicht als besonderen Körper. BOYLE machte zuerst darauf aufmerksam, dass es an der Luft rothe Dämpfe bilde und STAHL und besonders HALES 1727 erweiterten die Kenntniss über dieses Gas. Erst PRIESTLEY beschrieb 1772 in seinen »Observations on different kinds of Air« ausführlich die Eigenschaften des Gases und nannte es *Nitrous Air*. Er verwandte es zur eudiometrischen Analyse. Seine Zusammensetzung wurde erst erkannt, nachdem CAVENDISH die Salpetersäure entdeckt und LAVOISIER deren Zerfall in Stickoxyd und Sauerstoff dargethan hatte. Der Name Stickoxyd rührt von der später üblichen antiphlogistischen Bezeichnung des Gases als Oxyde d'azote her (302).

Das Stickoxyd kommt in freiem Zustande in der Natur nicht vor, weil es sich beim Zusammentreffen mit dem Sauerstoff der Luft sofort in die rothbraunen Dämpfe des Stickstoffperoxyds und Stickstofftrioxyds verwandelt, durch welche Eigenschaft es sich von andern Gasen unterscheidet.

Stickstoff und Sauerstoff, mit Knallgas, wahrscheinlich auch mit anderen, viel Wärme liefernden Gasgemengen verbrannt, verbinden sich unter Explosion direkt zu Stickoxyd, wenn kein überschüssiger Sauerstoff zugegen ist. Stickoxyd entsteht überhaupt beim Verbrennen vieler Substanzen an der atmosphärischen Luft, durch deren Sauerstoffgehalt es jedoch sofort in höhere Stickstoffoxyde übergeführt wird. Ferner bildet es sich bei der Zersetzung von Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftetroxyd durch Wasser.

Bei Verbrennung organischer, stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd entsteht es in Mengen, welche von der Art und Schnelligkeit der Verbrennungen abhängig sind (304). Ferner tritt es bei Elektrolyse der Salpetersäure, sowie bei geeigneter Reduction derselben auf. Die Reduction kann durch Einwirkung von Metallen, z. B. Kupfer oder Zink auf Salpetersäure (307), durch Einleiten von Schwefligsäuregas in erwärmte Salpetersäure, durch Erhitzen von Salpeter mit saurer Eisenchlorürlösung (306), durch Glühen von Salpeter mit Chromoxyd (305), Manganoxydul, Mangancarbonat, Kupferoxydul, Natriumsulfit, Schwefel etc. im Kohlensäurestrom bewirkt werden. Es entsteht auch beim Glühen von Stickstoffbor mit Metalloxyden (308).

Darstellung. Gewöhnlich stellt man das Stickoxydgas dar, indem man in einer mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehenen Flasche Stücke zerschnittenen Kupferbleches mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. übergiesst und das sich entwickelnde Gas, sobald es farblos

Digitized by Google

erscheint, über Wasser auffängt. Um das Gas möglichst rein und frei von Stickoxydul zu erhalten (310a), muss man Salpetersäure genau von vorgeschriebener Concentration benutzen und die Bildung von viel Kupfernitrat (309), sowie starke Temperaturerhöhung vermeiden. Auch soll man das Gas noch in Eisenvitriollösung leiten, welche es beim Erwärmen gereinigt entlässt (310, 358, 359). Um die bei dieser Darstellungsweise stattfindende ungleichmässige Gasentwicklung und das häufige Ueberschäumen der Säure zu verhindern, schlägt H. Kämmerer folgende Abänderung des Verfahrens vor (312):

Eine zweihalsige Woulff'sche Flasche, auf deren einer Oeffnung ein Tropftrichter sitzt, während die andere ein birnenförmiges, mit Bimssteinstücken gefülltes Gefäss trägt, wird locker mit dünnen Kupferblechstreifen und bis zu einem Drittel mit in der Kälte gesättigter Natriumnitratlösung gefüllt. Aus dem Tropftrichter lässt man langsam concentrirte Schwefelsäure zufliessen. Das sich entwickelnde Gas ist zuerst roth gefärbt, wird aber, sobald alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, farblos. Den grössten Theil seiner Feuchtigkeit lässt es in dem mit Bimsstein gefüllten Gefässe zurück, und wird zur vollständigen Trocknung noch durch Schwefelsäure enthaltende Waschflaschen geleitet. Nach stundenlanger Gasentwicklung tritt infolge der starken Erwärmung des Apparates (311) wieder bräunlicher Dampf auf, der sich aber beim Aufsaugen über Wasser entfärbt. Der Apparat enthält auch noch eine zweckmässige Einrichtung zur Ueberwindung des Druckes und Verhütung des Zurücksteigens der in den Vorlagen befindlichen Flüssigkeit.

Auch aus Kaliumnitrat- oder -nitrit, Salzsäure und Ferrosulfat ist Stickoxyd dargestellt worden (349). F. Emich schlägt zur Gewinnung reinen Stickoxydes Darstellung aus Quecksilber, Natriumnitrit und Schwefelsäure vor (313), indem er diese Methode auf die bereits bekannte Einwirkung von Quecksiber auf salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure gründet (348).

Eigenschaften:

Das Stickoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein farbloses Gas. Cailletet und Pictet gelang es dasselbe bei einer Temperatur von — 11° unter einem Druck von 104 Atmosphären zu einer Flüssigkeit zu verdichten (314). K. Olszewski (315) fand für das mittelst verdunstendem Aethylen verflüssigte Stickoxyd folgende Temperaturen:

bei 71·2 Atm.	— 93·5° (krit. Punkt).		bei 20·0 Atm.	— 119·0°
„ 57·8 „	— 97·5°		„ 10·6 „	— 129·0°
„ 49·9 „	— 100·9°		„ 5·4 „	— 138·8°
„ 41·0 „	— 105·0°		„ 1·0 „	— 153·6°
„ 31·6 „	— 110·0°		„ 138 Millim. Hg	— 167·0° (Erstarrungspunkt)
			„ 18 „ „	— 176·5°

Das verdichtete Gas ist eine farblose Flüssigkeit, deren Meniscus schon bei 71·1 Atm. kaum sichtbar ist. Die Dampfdichte des Stickoxyds ist zu etwa 1·039 gefunden worden, entspricht also der einfachen Molecularformel NO. Auch Bestimmungen bei sehr niedrigen Temperaturen, bei — 70°, ergaben den gleichen Werth (316). Das Molekül NO, dessen Struktur mit den allgemeinen Principien der Valenzlehre in Widerspruch steht, existirt also auch bei so niedriger Temperatur, sollte dasselbe nur infolge Dissociation einer Verbindung N_2O_2 entstehen, so ist dieser Zerfall bei — 70° jedenfalls bereits ein vollständiger. Die Bildungswärme des Stickoxyds beträgt nach Thomson (N, O) = — 21575 Cal. (N_2O, O) — 24830 Cal. (317). Berthelot (318) fand für N, O = — 21600 Cal. Die specifische Wärme des Stickoxyds beträgt bei constantem Druck für gleiche Volumina 0·2406, für gleiche Gewichte 0·2317. Sein relativer Brechungsexponent d. h. die brechende Kraft bezogen auf Luft als Einheit bei 0° ist 1·0164 nach Mascart. Da sich das Stickoxyd an der Luft sogleich in höhere Oxydations-

Digitized by Google

stufen des Stickstoffs verwandelt, sind sein Geruch und Geschmack unbekannt. Es ist ungeeignet zum Athmen, da es sofort oxydirt wird und seine Oxydationsstufen, wie z. B. salpetrige Säure, die Lungen heftig angreifen. Es reagirt, wie man leicht mittelst Lackmustinktur nachweisen kann, nicht sauer, erst bei Luftzutritt wird Lackmus geröthet (319). Die braunen Dämpfe, die es bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft bildet, machen beide Körper zu scharfen Reagentien auf einander. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit verschwindet die braune Färbung rasch, indem Salpetersäure entsteht und ein Theil des Stickoxyds regenerirt wird. Von Wasser wird das Gas nur in sehr geringen Mengen aufgenommen. 1 Vol. Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0·05 Vol. des Gases. Reichlicher löst es sich in absolutem Alkohol. 100 Vol. absorbiren nach BUNSEN (320) bei 2° 30·895, bei 11·8° 28·165, bei 20° 26·573 Vol. Nach CARIUS (321) absorbirt 1 Vol. Alkohol bei 760 Millim. Druck

	bei 0°	bei 4°	bei 10°	bei 15°	bei 20° C.
Volumina Stickoxydgas:	0·31606	0·30290	0·28609	0·27478	0·26592

Der Absorptionscoëfficient des Gases ist zwischen 0° und 25° und bei 760 Millim. Druck für Alkohol

$$C = 0{\cdot}31606 - 0{\cdot}0034870\,t + 0{\cdot}000049\,t^2.$$

Durch den Inductionsfunkenstrom (322) wird das Stickoxyd allmählich in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt (331); eine raschere Zerlegung bewirkt eine elektrisch glühende Eisenspirale (323). Gegen Temperaturerhöhung zeigt es sich sehr beständig (350). Erst beim Hindurchleiten durch ein Platindraht enthaltendes, glühendes Rohr wird es in Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd zersetzt (351). Nach EMICH (352) findet seine vollständige Zerlegung in die Elemente nur bei Anwendung einer dem Schmelzpunkte des Platins naheliegenden Temperatur nicht aber durch hellroth glühendes Silber (353) statt. An leicht oxydirbare Körper giebt das Stickoxyd seinen Sauerstoffgehalt ab. Leicht brennbare Körper brennen im Stickoxydgas deshalb mit ähnlicher Flamme weiter, wie im Sauerstoffgas, wenn die Temperatur der Flamme hoch genug ist, um das Stickoxyd zu zersetzen. So verbrennt angezündeter Phosphor, glimmende Holzkohle, entzündeter Schwefelkohlenstoff mit glänzender Lichterscheinung in dem Gase, während brennender Schwefel, dessen Flamme eine niedrigere Temperatur besitzt, darin verlischt. Ebenso verlöschen in ihm eine brennende Kerze, brennendes Wasserstoffgas, obwohl die bei der Verbrennung gelieferte Wärmemenge grösser ist als die bei Verbrennung im Sauerstoff entstehende (324). Trotz der stark negativen Bildungswärme des Stickoxyds kann es weder durch Hitze noch durch den elektrischen Funken zur explosiven Zersetzung gebracht werden; erst durch den Explosionsstoss von in ihm explodirendem Knallquecksilber wird es momentan vollständig zerlegt (325). Ein Gemisch von Wasserstoff und Stickoxyd, an der Luft entzündet, verbrennt mit weisser, nach BERZELIUS mit grüner Flamme, unter Bildung von Untersalpetersäure (326). Nach FOURCROY und THOMSON verpufft ein Gemenge gleicher Masse Stickoxyd und Wasserstoff beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, nach anderen (327) geschieht dies weder hierbei noch durch den elektrischen Funken (328). Neuerdings hat v. THAU (303) festgestellt, dass Wasserstoff mit Hilfe von Stickoxyd im Endiometerrohr durch den elektrischen Funken entzündet und im Sinne folgender Gleichung vollkommen verbrannt wird: $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$. Stickoxyd mit Wasserstoff über Platinschwamm streichend bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak (s. d.). Eine gereinigte Platinplatte verdichtet in 38 Stunden $\frac{1}{8}$ eines aus

Digitized by Google

gleichen Massen Stickoxyd und Wasserstoff bestehenden Gemenges (329). Bei der Entzündung eines Gemenges von Stickoxyd und Ammoniak durch den elektrischen Funken findet unter Contraction Verbrennung statt und zwar sind bei äquivalenten Mengen die Produkte der Verbrennung Wasser und Stickstoff, bei Ueberschuss an Ammoniak entsteht noch Wasserstoff, bei Ueberschuss an Stickoxyd noch Sauerstoff (330). Bei weniger energischer Reduction, so bei Einwirkung salzsaurer Zinnchlorürlösung bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Hydroxylamin (253). Viele leicht oxydirbare Körper wie Zink, Eisen, Schwefelleber etc. entziehen ihm die Hälfte des Sauerstoffs und verwandeln es in Stickoxydul. Gegenwart von Platinschwamm erleichtert oft diese Reduction (332). Stickoxyd und Schwefelsäureanhydrid (333) bleiben in trocknem Zustande ohne Einwirkung auf einander, bei Zusatz von etwas Wasser tritt jedoch schon bei 15° vollständige Reduction zu Stickoxydul ein (335). Leitet man Stickoxyd während mehrerer Stunden über ein Kupfer-Zinkelement, welches das Kupfer in fein vertheiltem Zustande enthält und eine grosse Fläche darbietet, so findet Reduction zu Ammoniak statt (334). Mit Schwefelwasserstoff zersetzt es sich unter Bildung von wenig Stickoxydul und Schwefelammonium, nach LECONTE (336) nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Kalium und Natrium, in dem Gase erhitzt, verbrennen lebhaft auf Kosten seines Sauerstoffs, wobei Stickstoff entwickelt wird. Concentrirtes wässriges Aetzkali wirkt auf Stickoxyd nach GAY-LUSSAC unter Bildung von Stickoxydul und salpetrigsaurem Kali erst ein, wenn es ¼ Jahr mit ihm in Berührung war. Auch RUSSEL und LAPRACK (349) erhalten erst nach wochenlanger Einwirkung als gasförmiges Produkt ein Gemisch von viel Stickoxydul und wenig Stickstoff, während EMICH (354) bei Anwendung möglichst wasserfreien Aetzkalis dasselbe Produkt schon nach wenigen Stunden erzielte. Der Beginn der Reaction trat bei 113° ein. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd ist von GAY-LUSSAC, PELIGOT, HASENBACH, SCHLÖSING (337), LAMPADIUS (338), ARMSTRONG (339) und LUNGE (340) besonders studirt worden. Im Widerspruch mit TRAUBE (355) behauptet EMICH, dass sich Stickoxyd mit Sauerstoff in ganz trocknem Zustande direkt verbindet (356). Nach GAY-LUSSAC und ARMSTRONG erzeugen Stickoxyd und Sauerstoff in trocknem Zustande stets nur Stickstoffperoxyd, Salpetrigsäure jedoch nur in Gegenwart von Alkalien, während nach DULONG und BERZELIUS aus beiden trocknen Gasen bei unzureichender Sauerstoffmenge hauptsächlich Salpetrigsäureanhydrid entsteht. Letzterer Ansicht stimmt LUNGE bei, welcher fand, dass in trocknem Zustande bei Stickoxyd Ueberschuss fast nur Stickstofftrioxyd, bei Sauerstoff Ueberschuss nur Stickstoffperoxyd entsteht und im letzteren Falle bei Gegenwart von etwas Wasser hauptsächlich Salpetersäure gebildet wird. Ist statt Wasser verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1·405) vorhanden, so entsteht neben Salpetersäure noch Nitrosylschwefelsäure. Bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure bildet sich nur Nitrosylschwefelsäure neben Wasser. Nach ROSE (341) kommt Stickoxyd in der Regel im englischen Vitriolöl vor, auch ALLEN (342) und BAILLY sowie andere behaupten, dass es in starker Schwefelsäure erheblich löslich sei, während LUNGE (343) übereinstimmend mit CL. WINKLER und KOLD es in Schwefelsäure ganz unlöslich finden (344). Das Verhalten von Stickoxyd gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit der Luft, wodurch es zu einer Quelle für Salpetersäure wird, ist von grosser Wichtigkeit für die Schwefelsäurefabrikation (s. d.). Leitet man Stickoxyd in sehr verdünnte Salpetersäure, so ist keine Einwirkung bemerkbar, ist die Salpetersäure jedoch concentrirter (1·25 spec. Gew.) so findet Bildung von salpetriger

Digitized by Google

Säure statt und es treten Färbungen ein, die mit steigender Concentration der Säure, sich aus blau in grün und gelbroth verwandeln, aus Gründen die bereits früher besprochen wurden. Siedende concentrirte Jodwasserstoffsäure verschluckt Stickoxyd langsam unter Bildung von Ammoniak und Abscheidung von Jod (345). Auf Jodkalium wirkt es nicht ein. Von Brom wird es unter Bildung von Oxybromüren (300) des Stickstoffs absorbirt, von Chlor unter Bildung von Oxychlorüren. Leitet man es mit Salzsäure in eine feuchte Flasche und aus dieser in Wasser, so bildet sich nach BERZELIUS Chlorstickstoff und an dem die Salzsäure zuleitenden Rohre treten zolllange farblose Nadeln auf, während sich das Wasser rothgelb färbt (346). Nach REINSCH soll es auch Verbindungen mit concentrirter Phosphorsäure, Arsensäure, Weinsäure, Essigsäure geben, die leicht durch Wasser zersetzt werden. Das Stickoxyd wird von Kaliumpermanganat (347) und Chromsäure (348) vollständig absorbirt; ebenso von Eisenoxydulsalzen, insbesondere von Eisenvitriollösung, wobei sich die Lösung schwarzbraun färbt. Nach PELIGOT soll hierbei eine Verbindung ($4FeSO_4 + 2NO$) entstehen. Nach GAY (357) absorbirt die Eisenvitriollösung bei verschiedenen Temperaturen und Drucken verschiedene Mengen Stickoxydgas. Es bilden sich so unter gewöhnlichem Luftdruck folgende Verbindungen:

bei Temperaturen	bis zu 8°	$3FeSO_4 + 2NO$
„ „	„ „ 25°	$4FeSO_4 + 2NO$
„ „	über 25°	$5FeSO_4 + 2NO$.

Alle diese Verbindungen sind sehr leicht zersetzlich und werden z. B. schon beim Durchleiten von Wasserstoffgas zerlegt, indem $FeSO_4$ unverändert zurückbleibt. Sind die Lösungen frisch bereitet, so entwickeln sie beim Erhitzen unverändertes Sickoxydgas, nach kurzem Stehen jedoch findet theilweise Reduction zu Stickoxydul statt (358). Stickoxyd kann durch Eisenvitriollösung nicht vollkommen von Stickoxydul befreit werden, da letzteres in ihr ziemlich beträchtlich löslich ist (359). Mit zahlreichen wasserfreien Metallchloriden geht das Stickoxyd Verbindungen ein, die durch Wasser und Hitze leicht zersetzt werden (360).

Wegen seiner Eigenschaft mit Sauerstoff sich sofort zu verbinden, ist das Stickoxydgas von PRISTLEY bei der eudiometrischen Luftanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft benutzt worden. Es hat sich hierfür jedoch als ganz ungeeignet erwiesen, da es der Luft wohl allen Sauerstoff entzieht, mit letzterem jedoch je nach den Umständen wechselnde Verbindungen eingeht.

Die Zusammensetzung des Stickoxyds ist von GAY-LUSSAC ermittelt worden.

Er brachte ein gemessenes Volumen des Gases über Quecksilber in eine gekrümmte Röhre, in der er es durch eine Kalikugel, die erhitzt wurde, zersetzte. Unter lebhaftem Erglühen und heftiger Erschütterung nimmt das Kali den Sauerstoff auf und lässt den Stickstoff zurück. Die Messung des letzteren ergab, dass seine Menge genau die Hälfte des ursprünglichen Volumens betrug, die andere Hälfte also aus Sauerstoff bestand.

Es sind daher im Stickoxydgas Stickstoff und Sauerstoff zu gleichen Volumina ohne Verdichtung vereinigt.

Stickoxydul (361), N_2O.

Das Stickoxydulgas wurde zuerst von PRIESTLEY 1772 durch Einwirkung von Stickoxyd auf feuchte Eisenfeile erhalten, von diesem als Salpetergas oder Stickgas, welches die Dämpfe dephlogistisirter Salpetersäure aufgelöst enthielt, betrachtet und dephlogistisirte Salpeterluft genannt. Die Amsterdamer Chemiker DEIMANN, PAETS, VON TROOSTWYK, NIEUWLAND, BONDT und LAUWERENBURGH unter-

Digitized by Google

suchten es 1793 genauer, stellten es aus Ammoniumnitrat dar, und erkannten, dass es eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs sei, als das Salpetergas. Seine berauschende Wirkung ist von DAVY zuerst beobachtet worden (368).

In der Natur kommt es nicht in freiem Zustande vor. Es bildet sich bei der Behandlung von Stickoxyd mit leicht oxydirbaren Körpern, wie Eisenfeile, Schwefelleber, schwefligsaurem Salz etc. Ferner entsteht es auch beim Auflösen von Zink in schwacher Salpetersäure von etwa 1·1 spec. Gew., doch ist es hierbei stets durch Stickoxyd verunreinigt. Am besten und reinsten wird es durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium erhalten. Das Salz schmilzt zunächst und zerfällt bei etwa 170° unter wallendem Sieden in Wasser und Stickoxydul, $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$. Das Erhitzen muss sehr vorsichtig geschehen, da sich die Zersetzung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Hierbei sich gleichzeitig bildendes Stickoxyd, sowie mit übergehendes Chlor, falls das Salz nicht ganz frei von Salmiak war, werden durch Eisenvitriollösung resp. Kalilauge absorbirt, wobei jedoch stets auch ein Verlust (359) an Stickoxydul stattfindet. Stickoxydul entsteht auch beim Erwärmen von Salmiak mit Salpetersäure (362), beim Erhitzen eines Salzgemisches von 3 Thl. Kalisalpeter und 1 Thl. Salmiak (363), hierbei nach PLEISCHL (364) jedoch nur in geringen Mengen, ferner aus Salpeterkrystallen und saurer Zinnchlorürlösung (365), beim Auflösen von Zink in einem Gemenge von 1 Thl. conc. Salpetersäure, 1 Thl. Vitriolöl und 9 bis 10 Thln. Wasser (366) Nach SCHLÖSING (367) tritt es in Gegenwart salpetersaurer Salze bei der Milchsäuregährung oder Fäulniss organischer Produkte auf. Es entwickelt sich auch reichlich beim Behandeln von Stickoxyd, schwefligsauren Salzen mit Säuren und Chloriden der Schwer- und Erdalkalimetalle, sowie bei Zersetzung einiger Schwefelstickstoffsäuren.

Eigenschaften. Das Stickoxydul ist ein farbloses Gas von schwach süsslichem Geruch und Geschmack. Seine Dampfdichte ist zu 1·527, das Gewicht eines Liters Gas bei 0° und 760 Millim. Druck zu 1·9752 Grm. (berechnet: 1·968 Grm.) bestimmt worden. Die Bildungswärmen betragen nach THOMSON (369) für $(N_2O) = -18320$, für $(N, NO) = +3255$ Cal. BERTHELOT (370) fand für $N_2 + O$ (gasförmig) $= -20·6$ Cal. Den Ausdehnungscoëfficienten fand TH. JOLLY (371) zu 0·0037067. Das Gas weicht vom MARIOTTE'schen Gesetze ab. Seine specifische Wärme wächst mit steigender Temperatur. Sie beträgt bei 0° = 0·1983, bei 200° = 0·2442. Sein Brechungsexponent, d. h. seine brechende Kraft bezogen auf Luft als Einheit bei 0° ist 1·7626. In Wasser, besonders in kaltem, löst es sich sehr erheblich, weshalb man es nur über lauwarmem Wasser auffängt. 1 Vol. Wasser löst bei 760 Millim. Druck

	bei 0°	bei 4°	bei 10°	bei 15°	bei 20°.
Vol. N_2O:	1·3052	1·1346	0·9196	0·7778	0·6700

Der Absorptionscoëfficient ist

$$C = 1·30521 - 0·0453620\,t + 0·00068430\,t^2$$

Weit reichlicher ist das Gas in Alkohol löslich. Es löst 1 Vol. Alkohol bei Atmosphärendruck

bei	0°	4°	10°	15°	20°
Vol. N_2O:	4·17805	3·9085	3·5408	3·2678	3·0253

Der Absorptionscoëfficient ist

$$C = 4·1780 - 0·0698160\,t + 0·0006090\,t^2 \quad (372).$$

Ferner wird das Gas von Aether, Fetten und flüchtigen Oelen, von Kalilauge, Natronlauge, von Salzlösungen, z. B. Lösungen von Chlornatrium, Chlor-

Digitized by Google

calcium, Eisenvitriol, erheblich absorbirt. 100 Vol. conc. Eisenvitriollösung nehmen 19·5 Vol. N_2O bei 17° etwa auf. 100 Vol. conc. Schwefelsäure von 1·84 spec. Gew. absorbiren 75·7 Vol. N_2O, Schwefelsäure von 1·25 spec. Gew. nur noch 33 Vol. bei 16°—18° (373). Vulkanisirter Gummi absorbirt Stickoxydul in beträchtlichen Quantitäten, entlässt es aber allmählich wieder an der Luft (374).

Beim Einathmen wirkt das Gas zunächst betäubend, es tritt heftiges Ohrenrauschen ein und dann ein gewisses Wohlbehagen, welches sich in grosser Heiterkeit äussert. Infolgedessen hat das Gas auch den Namen Lachgas oder Lustgas erhalten. Da es gleichzeitig anästhesirend wirkt, wird es bei schmerzhaften Operationen, besonders von Zahnärzten, häufig angewandt (375). Seine physiologischen und pathologischen Wirkungen auf Menschen, Thiere und Pflanzen sind vielfach studirt worden (376). Auf Pflanzenfarben ist es ohne Wirkung. — Das Stickoxydul ist selbst nicht brennbar, unterhält aber die Verbrennung entzündeter Körper, wenn deren Flamme heiss genug ist, um das Gas in Stickstoff und Sauerstoff zu zerlegen. Die Körper verbrennen dann in dem Gase lebhafter und mit stärkerem Glanze als in der atmosphärischen Luft. Brennbare Gase oxydiren sich meist unter Verpuffen auf Kosten des Sauerstoffgehaltes des Stickoxyduls. Mit Wasserstoff oder Knallgas gemengt, zersetzt es sich bei Annäherung einer Flamme und zwar am energischsten und unter Explosion, wenn auf 100 Vol. N_2O 116 Vol. H kommen. Ein Gemisch von 100 Vol. N_2O mit 460 Vol. H ist nicht mehr explosiv. Leitet man Stickoxydul mit Wasserstoff über erhitzten Platin- oder Palladiumschwamm, so findet theilweise (359) Bildung von Ammoniak statt. Durch ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron wird es vollständig zersetzt, wodurch es sich vom Stickoxyd unterscheidet (377). Durch Glühhitze allein findet nur eine unvollständige Zerlegung des Gases statt. Durch elektrisch-glühende Metallspiralen oder Drähte (323), wie Eisenspirale, Platin-Palladiumdraht (378), sowie durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine (322) wird es in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt. Nach BERTHELOT (379) ist es bei 520° noch beständig und bildet bei dieser Temperatur mit Sauerstoff gemischt keine höheren Oxyde.

Das Stickoxydul kann unter einem Drucke von mehr als 30 Atmosphären bei 0° zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Man wendet hierfür am besten den NATTERER'schen Apparat an. Es stellt dann ein farbloses, sehr bewegliches Liquidum dar vom spec. Gew. 0·9369 bei 0° gegen Wasser von 0° (310.) Sein Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei — 87·9°. Bei — 62° beträgt die Spannkraft des verflüssigten Gases 3·1, bei —40° 87 Atmosphären. Tabellen über die Tension sind von FARADAY (381) und von REGNAULT (382) aufgestellt worden. Letzterer berechnete für die Spannkraftsformel

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta\,,\quad a = 9\cdot2420206,\; b = -5\cdot0562070,\; c = 0,\; \log\alpha = 0\cdot9991451 - 1,\quad t = T + 26.$$

Bei einer Temperatur von etwa — 100° erstarrt das flüssige Stickoxydul zu farblosen, durchsichtigen Krystallen oder zu schneeartigen Massen (384). Die niedrige Temperatur kann durch flüssige Kohlensäure oder durch Verdampfen des flüssigen Stickoxyduls unter der Luftpumpe erzeugt werden. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt bringt es im Vacuum eine Temperatur von — 140° hervor (383). Es wird zur Erzeugung sehr niedriger Temperatur bei Verflüssigung von Gasen angewandt. Das flüssige Stickoxydul erzeugt auf der Haut Brand-

Digitized by Google

wunden. Mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol mischt es sich, Quecksilber gefriert in ihm, glühende Kohle schwimmt auf ihm unter lebhafter Verbrennung. In eine rothglühende Platinschale getröpfelt zeigt es das LEIDENFROST'sche Phänomen. Beim Eintauchen von Metallen entsteht ein Zischen. Mit Wasser verbindet es sich mit explosiver Heftigkeit, indem das Wasser gefriert (385).

Die quantitative Bestimmung des Stickoxyduls in Gasgemischen, besonders die kleiner Mengen des Gases neben Stickoxyd bereitet grosse Schwierigkeiten, da es fast von allen üblichen Lösungsmitteln absorbirt wird. LUNGE (373) empfiehlt, das Stickoxydul durch absoluten Alkohol absorbiren zu lassen, in dem es viel löslicher ist als andere Gase. HEMPEL schlägt vor, die Gase durch bereits mit Stickoxydul gesättigte Lösungen zu leiten (374), am geeignetsten hält er aber die bereits von BUNSEN (386) empfohlene Methode der Verbrennung mit Wasserstoff oder Knallgas und beschreibt hierfür einen praktischen Apparat (387). Uebrigens gelingt es nach HEMPEL nie, vollkommen von Stickstoff freies Stickoxydul zu erhalten; WAGNER (377) empfiehlt die Zersetzung des Stickoxyduls mit einem glühenden Gemisch von Chromoxyd und kohlensaurem Natrium; die Menge des Stickoxyduls kann man aus dem gefundenen Stickstoffvolumen oder aus der Menge des gebildeten chromsauren Natriums berechnen. Ist gleichzeitig Stickoxyd vorhanden, so wird hiervon nur ein dem Stickoxydul entsprechendes Volumen zersetzt, gemäss der Gleichung $N_2O + NO = NO_2 + 2N = 3N + 2O$. Ueberschüssiges Stickoxyd entweicht unverändert. MONTMARTINI führt die Zersetzung des Stickoxyduls mittelst Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiummohr aus, doch darf hierbei kein Stickoxyd zugegen sein (389).

Die Zusammensetzung des Stickoxyduls wird in ähnlicher Weise wie die des Stickoxyds durch Zersetzen mit Kalium ermittelt. Das Gasvolumen ist vor und nach der Zersetzung dasselbe. Hieraus folgt, dass in 1 Vol. Stickoxydulgas 1 Vol. Stickstoff enthalten ist, folglich ein halbes Vol. Sauerstoff; es findet also bei der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxydul eine Verdichtung im Verhältniss von 3:2 statt: 2 Vol. N + 1 Vol. O = 2 vol. N_2O. KEISER bedient sich für die Zersetzung glühenden Kupfers und giebt einen Vorlesungsapparat an, in dem sich die volumetrische Zersetzung leicht demonstriren lässt (388).

Untersalpetrige Säure $(NOH)_2$.

Nachdem bereits WILDE (390), MAUMENÉ (391) und FREMY (392) die Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkalinitrate studirt hatten, beobachtete DIVERS (393), dass das hierbei entstehende Reactionsprodukt mit Essigsäure neutralisirt auf Zusatz von Silbernitrat ein gelbgefärbtes Silbersalz ausschied, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel AgNO entsprach. Die dem Salze zu Grunde liegende Säure nannte er untersalpetrige Säure. ZORN (394) bestätigte die Versuche von DIVERS, indem er durch allmähliches Eintragen von Natriumamalgam in Lösungen von Alkalinitrat oder besser -nitrit und später von leichter rein zu erhaltendem Bariumnitrit dasselbe Silbersalz erhielt. VON DER PLAATS (395), der das Salz auf gleiche Weise darstellte, gewann aus ihm durch Behandeln mit Phosphorsäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff, vornehmlich aber mit Salzsäure, die wässrige Lösung der freien Säure. Später bediente sich ZORN (396), sowie, bei etwas abgeändertem Verfahren, WYNDHAM, DUNSTAN und DYMOND (397) statt des Natriumamalgams Eisenoxydulhydrats als Reductionsmittel. Nachdem THORPE und VON DER PLAATS (399) vergebens die Gewinnung von Hyponitrit durch

Digitized by Google

Electrolyse von Alkalinitrat resp. -nitrit versucht hatten, gelang dies ZORN (400), indem er am negativen Pole eine Quecksilberelektrode anwandte und den Strom unterbrach, wenn Ammoniakentwicklung aufzutreten begann. Die Angaben MENKE's (401), dass durch Schmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeile untersalpetrigsaures Salz gebildet werde, konnten andere Forscher nicht bestätigen. VILLARD (402) gelang es, durch Druck und Abkühlung Stickoxydul bei Gegenwart von Wasser zu einem Hydrat zu verdichten, das krystallisirt ist, bei 0° eine Spannung von 10, bei 12° von 43 Atmosphären zeigt und oberhalb 12° zerfällt.

Die wässrige Lösung der untersalpetrigen Säure, wie sie VON DER PLAATS gewann, reagirt stark sauer und scheidet auf Zusatz von Silbernitrat das bekannte gelbe Silberhyponitrit aus. Die Lösung ist selbst beim Kochen mit Salpetersäure oder Essigsäure beständig. Sie bläut Jodkaliumstärkelösung und reducirt Chamäleonlösung. Nach langem Stehen oder beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Stickoxydulgas und Wasser. Diese Thatsache macht es sehr wahrscheinlich, dass die untersalpetrige Säure das Hydrat des Stickoxyduls ist. Die Säure ist zweibasisch, wie ZORN durch Darstellung eines sauren untersalpetrigsauren Bariumsalzes bewiesen hat (403). Dass sich das Stickoxydulgas mit den gelösten Basen nicht zu Hyponitriten zu vereinigen vermag, sondern letztere sich vielmehr unter Entwicklung von Stickoxydul zersetzen, folgt nach BERTHELOT aus den hierbei auftretenden Wärmetönungen (404). BERTHELOT und OGIER (405) fanden für untersalpetrigsaures Silber die Zusammensetzung $Ag_4N_4O_5$, dessen Bildungswärme sie zu 18·6 Cal. angeben. DIVERS und TAMEMASA führen diese Abweichung in der Constitution des Silbersalzes auf dessen leichte Zersetzbarkeit zurück (406).

Die Constitution der untersalpetrigen Säure entspricht jedenfalls der Formel

$$\begin{matrix} N-OH \\ \| \\ N-OH \end{matrix}$$

. Man kann dies ausser aus bereits oben erwähnten Eigenschaften der Säure auch aus dem Verhalten des von ZORN dargestellten Diazoäthoxan (407), welches durch Einwirkung von Jodäthyl auf untersalpetrigsaures Silber erhalten wurde, sowie aus der Bildung von Hyponitrit beim Behandeln der Oxamidosulfonate mit Alkali schliessen (408).

Stickstoff und Schwefel.*)

Schwefelstickstoff, S_2N_2.

Den Schwefelstickstoff erhielt zuerst GREGORY (1) und dann SOUBEIRAN (2). Letzterer fand seine Zusammensetzung der Formel N_2S_3 entsprechend. FORDOS

*) 1) Journ. Pharm. 21, pag. 315; 22, pag. 301. 2) Ann. Chim. Phys. 67, pag. 71; Ann. Chem. Pharm. 28, pag. 59; Journ. f. pr. Chem. 13, pag. 449. 3) Compt. rend. 31, pag. 702; Ann. Chem. Pharm. 78, pag. 71; Ann. chem. phys. (3) 32, pag. 385; Ann. Chem. Pharm. 80, pag. 258. 4) Jen. Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, pag. 79; Zeitschr. f. Chem. (2) 6, pag. 460; Jahresber. 1870, pag. 460. 5) Compt. rend. 92, pag. 1307; Bull. soc. chim. 37, pag. 338. 6) DEMARCAY, Compt. rend. 91, pag. 854. 7) Ders., ebendas. 91, pag. 1066. 8) NICKLÈS, Ann. Chem. Phys. (3) 32, pag. 420. 9) BINEAU, Ann. Chim. Phys. 67, pag. 230; 68, pag. 435. 10) H. KOPP, Ann. Chem. Pharm. 105, pag. 390. 11) Compt. rend. 61, pag. 895. 12) ISAMBERT, ebendas. 95, pag. 1355. 13) Ebendas. 92, pag. 919; 94, pag. 958. 14) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, pag. 74. 15) LAMING, Techn. Jahresber. 1863, pag. 713; 1864, pag. 168; P. SPENCE, ebendas. 1867, pag. 230; Chem. News 14, pag. 272. 16) BRUNNER, Chem. Centr. 1859, pag. 627. 17) FLÜCKINGER, ebendas. 1863, pag. 515; WITTSTEIN's Viertelj.-Schr. f. Pharm. 12, pag. 321. 18) K. HEUMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 750; PRIWOZNIK, Ann. Chem. Pharm. 164, pag. 46; PELTZER, ebendas. 128, pag. 180; MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Chem. 1869,

Digitized by Google

und GÉLIS (3) zeigten, dass diese Verbindung nicht rein sei, sondern ein Gemenge von N_2S_2 und S bilde. Durch Behandeln des Produkts mit Schwefelkohlenstoff oder besser durch Einleiten von Ammoniak in das in Schwefelkohlenstoff gelöste Schwefelchlorid oder Schwefeldichlorid bekamen sie reinen Schwefelstickstoff. MICHAELIS (4) stellte ihn durch Einleiten getrockneten Ammoniakgases in Thionylchlorür dar und behandelte das hierbei hauptsächlich entstehende weisse Reactionsprodukt erschöpfend mit Schwefelkohlenstoff. Aus den dunkelrothen Schwefelkohlenstoffextrakten krystallisirt der Schwefelstickstoff in prachtvollen, gelbrothen, rhombischen, meist säulenförmigen Krystallen (8), die zunächst fast geruchlos sind, beim Erwärmen aber einen heftig reizenden Geruch annehmen und sich dunkelroth färben. Bei 135° sublimirt der Schwefelstickstoff in kleinen, gelbrothen Krystallen, die bei 158° schmelzen und bei 160° verpuffen. Ihr spec. Gew. ist bei 15° = 2·1166, nach BERTHELOT und VIEILLE 2·22. Sie explodiren durch Schlag äusserst heftig; die dabei auftretende Wärmetönung beträgt für NS (fest) = N + S (fest) = + 32·2 Cal. Bei der Bildung des Körpers wird demnach ebensoviel Wärme absorbirt. Befeuchten mit Wasser verträgt Schwefelstickstoff ohne Zersetzung; erst bei anhaltender Einwirkung von viel Wasser zerfällt er in Ammoniak, unterschwefligsaures und trithionsaures Ammoniak. Durch trocknes Ammoniak wird er nicht verändert, durch Behandeln mit trockner Salzsäure entsteht eine Verbindung, welche nach MICHAELIS mit den von FORDOS und GÉLIS durch Einwirkung von Schwefeldichlorid auf Schwefelstickstoff erhaltenen orangegelben Prismen der Zusammensetzung $2N_2S_2SCl_2$ identisch ist. Aus Schwefeldichlorid und Schwefelstickstoff sind noch die Verbindungen $SCl_2(S_2N_2)_2$ und $SCl_2S_2N_2$ erhalten worden. Die nach SOUBEIRAN beim Behandeln von Schwefeldichlorid mit Ammoniak sich noch bildenden Körper sind jedenfalls Gemenge. Auch mit den Chloriden von Titan, Zinn, Silicium, Phosphor, Arsen verbindet sich der Schwefelstickstoff (6).

Leitet man Chlorgas in in Chloroform suspendirten Schwefelstickstoff, so tritt unter Wärmeentwickelung Lösung ein und beim Erkalten scheiden sich stark

---

pag. 244; DUROCHER, Compt. rend. 32, pag. 825; SENARMONT, ebendas. 32, pag. 409; BLOXAM, Journ. chem. soc. (2) 3, pag. 94; VOHL, Journ. f. pr. Chem. 102, pag. 32. 19) BINEAU, Ann. Chim. Phys. 70, pag. 261. 20) FRITZSCHE, Journ. f. pr. Chem. 32, pag. 313. 21) Ebendas. 32, pag. 315. 22) Ebendas. 24, pag. 460. 23) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys. 40, pag. 302; VAUQUELIN, ebendas. 6, pag. 42. 24) CHAUTARD, Compt. rend. 1874. 25) ENGEL u. MOITESSIER, Compt. rend. 88. 26) F. B. SENDERENS, ebendas. 104, pag. 58. 27) Ebendas. 89, pag. 506. 28) Ebendas. 88, pag. 1267. 29) SCHWEIGG. Journ. 47, pag. 120; BERZ. Jahresber. 7, pag. 151. 30) POGG. Ann. 33, pag. 235; 42, pag. 415; 61, pag. 397. 31) MILLON, Ann. Chim. Phys. 69, pag. 89; FORCHHAMMER, Compt. rend. 4, pag. 395. 32) E. BERGLUND, Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 1896. 33) RASCHIG, Ann. Chem. Pharm. 241, pag. 171. 34) Ders. ebendas., pag. 209. 35) BERGLUND, Lunds Universitets Arskrift 12 u. 13; Bull. soc. chim. (2) 25, pag. 455; 29, pag. 422. 36) RASCHIG, Ann. Chem. Pharm. 241, pag. 178. 37) FOCK, ebendas. 241, pag. 178; MÜNZING, Zeitschr. f. Kryst. 14, pag. 62 u. 531. 38) Ann. chim. phys. 69, pag. 170; Journ. f. pr. Chem. 18, pag. 98. 39) Ann. 248, pag. 232. 40) D. Handwörterb. 5, pag. 460. 41) Ebendas. 11, pag. 291. 42) POGG. Ann. 44, pag. 291. 43) Ann. 102, pag. 113. 44) Ann. Chim. phys. 59, pag. 329; N. GEHLEN, Journ. f. Chem. u. Phys. 4, pag. 457. 45) DAVY, N. System 2, pag. 200; Elemente v. DAVY 1, pag. 249. 46) GIRARD u. PABST, Bull. soc. chim. (2) 30, pag. 531. 47) R. WEBER, Journ. pr. Chem. 85, pag. 423; 100, pag. 37; POGG. Ann. 123, pag. 341; 127, pag. 543; 130, pag. 277; DINGL. polyt. Journ. 167, pag. 453. 48) R. MULLER, Ann. Chem. Pharm. 122, pag. 1. 49) REINSCH, Jahrb. pr. Pharm. 23, pag. 147; N. Jahrb. Pharm. 12, pag. 3. 50) GAUTIER DE CLAUBRY, Ann. Chem. Phys. 45, pag. 284

Digitized by Google

glänzende, schwefelgelbe Prismen ab, die die Zusammensetzung SNCl besitzen. Der von DAMARÇAY so erhaltene Chlorschwefelstickstoff (6) verwittert an der Luft und färbt sich allmählich schwarz. In der Wärme zersetzt er sich rascher in Stickstoff und Schwefelchlorür, über freiem Feuer unter schwacher Explosion. Mit Schwefelstickstoff vereinigt er sich zu einer in kupferrothen Nadeln krystallisirenden Verbindung $(SN)_3Cl$, die beständiger ist als er. $(SN)_3Cl$ sowohl wie der Chlorschwefelstickstoff selbst vereinigen sich leicht mit S_2Cl_2 zu den Körpern: $S_2Cl_22(SN)_3Cl$, $S_2Cl_2SNCl(SN)_3Cl$ und S_2Cl_22SnCl, welche mit den obenerwähnten SCl_23SN, SCl_22SN und SCl_2SN identisch zu sein scheinen.

Erhitzt man Schwefelstickstoff mit überschüssigem, mit Chloroform verdünntem S_2Cl_2, so scheidet sich ein in gelbbraunen Nadeln krystallisirender, sehr beständiger Körper der Zusammensetzung S_4N_3Cl aus, der sich in Wasser unter Abscheidung eines schwarzen, in Ammoniak löslichen Pulvers löst. Mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure giebt S_4N_3Cl die Verbindungen $S_4N_3NO_3$ resp. $S_4N_3SO_4H$, verhält sich also wie eine Base. DEMARÇAY nennt diese Base Thiotrithiazyl, da er den Schwefelstickstoff als Thiazyl bezeichnet (7).

Ammonium und Schwefel.

Die Verbindungen des Ammoniums mit dem Schwefel entsprechen den Schwefelverbindungen des Kaliums, aus denen sie durch Einwirkung überschüssigen Chlorammoniums auch dargestellt werden können.

Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffammonium, NH_4SH. Das Ammoniumsulfhydrat entsteht, wenn man Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, in welchen Verhältnissen auch immer, bei gewöhnlicher Temperatur zusammentreten lässt (9). Die Dämpfe condensiren sich zu farblosen Krystallblättern, die sich am leichtesten rein abscheiden, wenn man die beiden Gase in absoluten

51) MICHAELIS u. SCHUMANN, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 7, pag. 1075. 52) WELTZIEN, Ann. Chem. Pharm. 115, pag. 213. 53) DE LA PREVOSTAYE, Ann. chim. phys. 73, pag. 362. 54) FREMY, Compt. rend. 70, pag. 61. 55) LUNGE, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1058; 21, pag. 67. 56) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 8, pag. 239; BERZELIUS, GILB. Ann. 50, pag. 338. 57) GIRARD u. PABST, D. R. P., Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, pag. 1468; SALLIOT, Compt. rend. 92, pag. 881. 58) W. HENRY, POGG. Ann. 7, pag. 135; Ann. Phil. 27, pag. 368; A. ROSE, POGG. Ann. 50, pag. 161; KOENE, BERZEL. Jahresber. 25, pag. 55; REIBLING, Zeitschr. f. ges. Naturw. 27, pag. 211; Jahresber. 1861, pag. 152; KUHLMANN, Ann. Chim. Phys. (3) 1, pag. 116; SCAULAU, KASTN. Arch. 9, pag. 405; SESTINI, Bull. soc. chim. (2) 10, pag. 226. 59) R. WEBER, POGG. Ann. 123, pag. 333. 60) H. ROSE, POGG. Ann. 47, pag. 605. 61) BRÜNING, Ann. Chem. Pharm. 98, pag. 377. 62) DE LA PROVOSTAYE, Ann. chim. phys. 73, pag. 362. 63) A. MORREN, ebendas. (4) 4, pag. 293. 64) CHEVRIER, Compt. rend. 69, pag. 136. 65) R. WEBER, POGG. Ann. 123, pag. 337. 66) Ders., ebendas. 142, pag. 602; Journ. f. pr. Chem. (2) 3, pag. 366. 67) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 70, pag. 87. 68) CAHOURS, Ann. Chim. Phys. (3) 25, pag. 5; Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 396. 69) Ann. Chem. Pharm. 241, pag. 161. 70) Dieses Handwörterb., Bd. 5, pag. 458. 71) RASCHIG, Ann. Chem. Pharm. 241, pag. 185. 72) Dieses Handwb., Bd. 5, pag. 457. 73) Ebendas. 11, pag. 291. 74) RASCHIG, Ann. 241, pag. 232. 75) ESPENSCHIED, Ann. Chem. Pharm. 113, pag. 101. 75) VERNEUIL, Bull. soc. chim. (2) 38, pag. 548; Ann. chim. phys. (6) 9, pag. 289. 77) BERTHELOT u. VIEILLE, Compt. rend. 96, pag. 213. 78) BINEAU, Ann. Chim. Phys. 67, pag. 229. 79) FABRE, Compt. rend. 103, pag. 269. 80) CH. CAMERON u. J. MACALLAN, Lond. R. Soc. Proc. 44, pag. 112; Chem. News 57, pag. 163. 81) Ann. Chem. Pharm. 248, pag. 232. 82) Ebendas. 101, pag. 299. 83) GLADSTONE u. HOLMES, Chem. Soc. Journ. (2) 3, pag. 1. 84) CHEVRIER, Compt. rend. 66,

Digitized by Google

Alkohol leitet. Die Krystalle sind äusserst flüchtig, reagiren alkalisch und riechen nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Sie sind leicht in Wasser löslich. Die Lösung ist das als Reagenz häufig gebrauchte Schwefelammonium, welches man besser noch durch Sättigen von Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas darstellt (15). Das Ammoniumsulfhydrat existirt nur im festen Zustande, beim Verdunsten findet sogleich Dissociation in Ammoniak und Schwefelwasserstoff statt (10). Dies beweisen einmal die Dampfdichtebestimmungen von BINEAU und DEVILLE und TROOST (11), welche die Zahlen 0·884 resp. 0·89 fanden, die ein Gemenge gleicher Volumina Ammoniak und Schwefelwasserstoff anzeigen, sowie die bei der Verflüchtigung von NH_4SH auftretenden Wärmebindungen, welche ebenso gross sind, wie die Wärmeströmungen, welche bei Bildung der festen Verbindung aus den gasförmigen Componenten beobachtet werden und etwa 23 Cal. betragen (12).

Die Dampfspannungen des reinen und trocknen Ammoniumsulfhydrats sind von ISAMBERT (13) für Temperaturen zwischen 4·2° und 44·4° bestimmt worden. Sie betragen bei 4·2° 132 Millim., bei 18° 322 Millim., bei 31·2° 748 Millim., bei 44·4° 1560 Millim. Bei Gegenwart von Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas vermindert sich die Tension, wie die berechneten Tabellen zeigen. Entgegen den Ausführungen von DEVILLE und TROOST (11) hat HORSTMANN (14) nachgewiesen, dass auch ein Gemisch von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas keine Contraction zeigt und die beiden Gase, in welchem Verhältnisse sie auch gemischt sein mögen, bei Temperaturen zwischen 56·9 und 85·9° sich überhaupt nicht verbinden (25). An der Luft färbt sich das Ammoniumsulfhydrat in festem wie in gelöstem Zustande allmählich immer intensiver gelb, indem sich Polysulfurete oder Supersulfide bilden. Es entstehen hierbei durch Oxydation mittelst des Sauerstoffs der Luft neben Wasser zunächst

Ammoniumdisulfid, $(NH_4)_2S_2$, dann noch unter Ammoniakentwickelung:
Ammoniumtrisulfid, $(NH_4)_2S_3$.

---

pag. 748. 85) BAUDRIMONT, Ann. Chim. Phys. (4) 2, pag. 35. 86) SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 101, pag. 303. 87) ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 308; 28, pag. 529. 88) BESSON, Compt. rend. 111, pag. 972. 89) Ann. Chim. Phys. 44, pag. 321. 90) ROSE, POGG. Ann. 28, pag. 549. 91) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2. Abth., pag. 342. 92) G. LEMOINE, Compt. rend. 93, pag. 489. 93) J. A. BACHMANN, Americ. Chem. Journ. 10, pag. 40. 94) E. TASSEL, Compt. rend. 110, pag. 1264. 95) BESSON, ebendas. 110, pag. 1258. 96) POGG. Ann. 52, pag. 62. 97) Journ. Pharm. Chim. 13, pag. 395; Ann. Chem. Pharm. 68, pag. 307. 98) WALLACE, Pharm. Centr. 1853, pag. 64; GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2. Abth., pag. 476. 99) RÜDORFF, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, pag. 2678. 100) NELSON, Journ. f. pr. Chem. (2) 14, pag. 41. 101) Ders., ebendas. 14, pag. 160. 102) Journ. f. pr. Chem. 27, pag. 422; 30, pag. 14; 32, pag. 494. 103) Ann. Chem. Pharm. 74, pag. 70. 104) Ders., BERZELIUS Lehrb. d. Chem. 3, pag. 113. 105) Ann. Chem. Pharm. 105, pag. 69. 106) W. HEMPEL, Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 3391. 107) MARTIUS, Ann. Chem. Pharm. 109, pag. 80. 108) DARMSTADT, ebendas. 151, pag. 255. 109) GUSTAVSON, Zeitschr. f. Chem. (2) 6, pag. 521. 110) GMELIN-KRAUT, 6. Aufl., Bd. 1, 2. Abthlg. pag. 575. 111) RIDEAL, Ber. d. D. chem. Ges. 22, pag. 992a. 112) BERZELIUS, POGG. Ann. 2, pag. 147. 113) BESSON, Compt. rend. 110, pag. 516. 114) GEUTHER, Journ. f. pr. Chem. (2) 8, pag. 854. 115) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2. Abth., pag. 651. 116) Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 248. 117) SCHÜTZENBERGER u. COLSON, Compt. rend. 92, pag. 1508. 118) DEVILLE u. WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 104, pag. 256. 119) Compt. rend. 89, pag. 644. 120) BESSON, Compt. rend. 110, pag. 518. 121) Ber. d. D. chem. Ges. 22, pag. 194. 122) BESSON, Compt. rend. 110, pag. 240. 123) GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2. Abth., pag. 948. 124) G. ROUSSEAU u. G. TITE, Compt. rend. 114, pag. 294. 125) A. BESSON, Compt. rend. 114, pag. 542. 126) Ders., Compt. rend. 114, pag. 1264.

Digitized by Google

Ammoniumtetrasulfid, $(NH_4)_2S_4$.

Ammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2S_5$.

Ammoniumheptasulfid, $(NH_4)_2S_7$.

Letzteres zerfällt schliesslich unter Entfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung allen Schwefels in Ammoniak und Wasser, welches meist noch etwas unterschwefligsaures Salz aufnimmt.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsulfhydrats nimmt auch so lange Schwefel auf, bis das Pentasulfid gebildet ist und stellt dann das gelbe oder mehrfach Schwefelammonium dar. Dieses, wie Ammoniumsulfhydrat selbst, sind starke Basen, welche sich mit sauren Sulfiden zu Sulfosalzen verbinden. Durch Säuren werden die Lösungen des Sulfhydrats und der Supersulfide unter Abscheidung von Schwefel in Schwefelwasserstoff und das entsprechende Ammoniumsalz zerlegt. Am beständigsten gegen Säuren erweist sich das Heptasulfid. Wässriges Ammoniak löst allmählich Schwefel (26) auf, nach Brunner erst bei Temperaturen über 60° (16). Die gelbe Flüssigkeit enthält geringe Menge von Hyposulfit. In viel reicherem Maasse entsteht dieses, wenn man wässriges Ammoniak von 0·885 spec. Gew. mit etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelpulver in zugeschmolzenen Röhren, also unter Druck auf 90 bis 100° erhitzt. Hierbei bilden sich stets auch Ammoniumpolysulfurete. Absolut alkoholisches Ammoniak zeigt diese Reactionen nicht (17). Durch Kupferoxyd und Silber werden die Polysulfurete entschwefelt, während einfach Schwefelammonium nur Kupferoxyd in Cu_2S und CuS verwandelt, aber von Silber nicht weiter zerlegt wird (18):

Ueber einzelne Sulfide ist noch folgendes zu bemerken:

Ammoniummonosulfid, $(NH_4)_2S$.

Dasselbe entsteht auch bei Vereinigung von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas bei — 18° (19). Es giebt leicht Ammoniak ab unter Bildung von Sulfhydrat: Feingepulvert in abgekühlte Ammoniakflüssigkeit gebracht, vereinigt es sich nach Maumené (27) mit 4 Mol. Ammoniak zur Verbindung $(NH_4)_2S_4$. Troost erhielt durch Einwirkung von Schwefwasserstoffgas auf überschüssiges Ammoniak drei basische Ammoniumsulfidverbindungen, von denen die erste bei 0° orthorhombische, stark auf das polarisirte Licht wirkende Krystalle bildete, die zweite bei — 8° schmolz, die dritte auch bei — 55° noch nicht fest wurde (28).

Ammoniumtetrasulfid, $(NH_4)_2S_4$.

Es bildet sich, wenn man in die stark abgekühlte Mutterlauge, aus der das Pentasulfid krystallisirte, abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas einleitet und die hierbei ausgeschiedene, schwefelgelbe Masse durch Erwärmen löst. Es entweicht hierbei etwas Ammoniak und Schwefelwasserstoff und beim Erkalten scheidet sich das Tetrasulfid (20) in gelben, durchsichtigen Krystallen ab. Sie sind nur in einer Schwefelammonium-Atmosphäre beständig, zersetzen sich sofort an der Luft und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösungen, besonders verdünnte und alkoholische, scheiden an der Luft und noch rascher beim Erkalten Schwefel ab, bis Sulfhydrat gebildet ist. Durch fortgesetzte Behandlung der Mutterlauge des Tetrasulfids mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff konnte Fritzsche kein Trisulfid und Bisulfid erhalten, sondern es schiede sich stets nur Sulfhydrat aus.

Ammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2S_5$.

Leitet man in Wasser, in welchem sehr viel Schwefel suspendirt ist, abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas, bis die Flüssigkeit so gesättigt

Digitized by Google

ist, dass sie krystallinisch erstarrt und löst dann die Krystallmasse durch Erwärmen auf 40 bis 50°, so krystallisiren bei langsamem Erkalten in einer verschlossenen Flasche grosse orangefarbene Säulen aus, die nach FRITZSCHE (21) Ammoniumpentasulfid sind. Ihre wässrige Lösung scheidet sofort, ihre alkoholische nach einiger Zeit Schwefel ab. An der Luft überziehen sie sich mit ausgeschiedenem Schwefel, entlassen Schwefelwasserstoff und Ammoniak, während gleichzeitig eine theilweise Oxydation zu unterschwefligsaurem Salz stattfindet. Bei Luftabschluss gehen sie über in rubinrothe Krystalle des

Ammoniumheptasulfids, $(NH_4)_2S_7$.

Dasselbe ist gegen Feuchtigkeit und auch gegen starke Säuren das beständigste der Polysulfurete (22).

Gewisse Auflösungen von Ammoniumpolysulfiden finden als Arzneien Verwendung; so der *Liquor ammonii sulfurati* oder *Spiritus sulfuratus Beguini* (23).

Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls erscheint durch Schwefelammonium verändert (24).

Ammoniak und Schwefligsäureanhydrid.

Das Amid der schwefligen Säure $SO(NH_2)_2$ ist bisher nicht dargestellt worden. SCHIFF glaubte, es durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorür erhalten zu haben, wurde jedoch von MICHAELIS (4) widerlegt. Trocknes Schwefligsäureanhydrid und trocknes Ammoniakgas verdichten sich stets nur in gleichen Volumen zu einer nach DÖBEREINER (29) hellbraunen, nach ROSE (30) orangegelben Masse, welche in der Kälte sich allmählich in gelbrothe Nädelchen umwandelt. Das

Sulfitammon benannte Salz der empirischen Zusammensetzung $(SO_2NH_3)_n$ wird an der Luft weiss und von Wasser zu einer erst gelblichen, bald farblos werdenden, sauer reagirenden Flüssigkeit gelöst. Dieselbe setzt nach längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen etwas Schwefel ab, im Vacuum verdunstet sie bei gewöhnlicher Temperatur und hinterlässt ein Gemenge von schwefelsaurem und trithionsaurem Ammonium. Salzsäure scheidet nur beim Kochen oder aus einer bei Abschluss von Luft aufbewahrten Lösung Schwefel aus, Schwefelsäure aus concentrirter Lösung, während sie aus verdünnter nur schweflige Säure entwickelt. Kalkhydrat entwickelt Ammoniak aus der frischen Lösung, welche hierauf mit Salzsäure übersättigt Schwefel abscheidet, während schweflige Säure und Schwefelsäure gelöst bleiben. Chlorbaryum fällt schwefelsauren Baryt, Kupfervitriol wirkt erst beim Kochen unter Bildung von Schwefelkupfer ein. Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen oder bei vorwaltendem Ammoniaksalz schwarzen Niederschlag. Gegen Silbernitrat verhält sich die Lösung wie unterschwefligsaures oder trithionsaures Salz. Die Constitution des Salzes ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht entspricht sie der Formel SO_2HNH_2 oder der eines Ammoniumsalzes einer Amidverbindung der pyroschwefligen Säure, $S_2O_3{}^{NH_2}_{ONH_4}$ (31).

Amide und Imide der Schwefelsäure, vergl. noch W. TRAUBE, Ber. d. D. chem. Ges. 25, pag. 2472 und 26, pag. 607.

Sulfaminsäure oder Amidosulfonsäure, $SO_2{}^{OH}_{NH_2}$.

Die Amidosulfonsäure resp. ihr Barium- oder Kaliumsalz kann aus basischem Bariumimidosulfonat, $Ba(SO_3)_2N — Ba — N(SO_3)_2Ba$, oder dem quecksilberimidosulfonsaurem Baryt, $Ba(SO_3)_2N — Hg — N(SO_3)_2Ba$, oder durch Erhitzen von

Digitized by Google

imidosulfonsaurem Kali oder nitrilsulfonsaurem Kali mit wenig Wasser (33) gewonnen werden. Auch bei Reduction von FREMY's sulfazidinsaurem Kali d. i. RASCHIG's hydroxylaminsulfonsaures Kali mit nascirendem Wasserstoff, entsteht sie, ohne jedoch isolirt werden zu können (32). Am besten wird die Säure durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Hydroxylamin erhalten (34).

Darstellung: Man sättigt eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit schwefliger Säure und dampft nach einiger Zeit auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in rhombischen (37) Krystallen aus: die Mutterlaugen enthalten nur noch geringe Mengen an Säure.

Eigenschaften. Die Säure krystallisirt wasserfrei und ist äusserst beständig. Sie ist in Wasser schwerer löslich als ihr Kaliumsalz. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung wird sie nur sehr langsam in Ammoniumsulfat übergeführt, etwas rascher erfolgt dies bei Gegenwart von Salzsäure, sogleich durch chlorsaures Kali oder salpetrige Säure, Alkalien spalten sie leichter. In Alkohol ist sie ziemlich schwer löslich. Sie ist eine starke Säure, die Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung löst. Ihre Lösung wird nicht durch Bariumhydrat gefällt. Ihre Salze sind in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich und meist gut krystallisirend. Die Alkalisalze zerfallen zwischen 160° und 170° in Ammoniak und imidosulfonsaures Salz (35). Ihre Bariumsalzlösung kann sogar unter Zusatz von Salzsäure, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden, auch bleibt das Salz für sich erhitzt bei 200° noch unverändert (32). Mit Platinchlorid liefert die Säure keine Verbindung (36).

Sulfamid, $SO_2{NH_2 \atop NH_2}$.

Das Sulfamid wurde, allerdings nicht frei von Salmiak, durch REGNAULT bei Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid zuerst erhalten (38). In reinem Zustande glaubt es MENTE (39) durch Behandeln von Sulfurylchlorid mit carbaminsaurem Ammon dargestellt zu haben. Es krystallisirt nach ihm in verfilzten, seidenglänzenden Nädelchen, die in Wasser leicht löslich sind, nicht schmelzen, sich aber oberhalb 200° unter Bildung eines weissen, bald gelb werdenden Beschlages zersetzen.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Pyrosulfurylchlorid erhielt ROSE kein einheitliches Produkt (42).

Imidosulfonsäure, $NH{SO_2OH \atop SO_2OH}$.

Diese Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Die Salze, in denen auch das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Metalle ersetzt ist, heissen basische Salze. Besonders charakteristisch sind ihr Kalium (40) und Ammoniumsalz (41), sowie das basische Quecksilbersalz.

Imidosulfurylamid, $\begin{matrix} SO_2 < NH_2 \\ \quad > NH \\ SO_2 < NH_2 \end{matrix}$.

Dieser Körper wurde durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Pyrosulfurylchlorid (39) erhalten und von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak durch Waschen mit mit Ammoniak gesättigtem Alkohol, in dem er unlöslich ist, befreit. Er bildet glänzende, feine, aus Lamellen bestehende Krystalle, die an feuchter Luft beständig sind und im Schmelzröhrchen einen gelblichen Beschlag liefern. Beim Erwärmen mit wässrigem Ammoniak gehen sie in Imidosulfonsaures Ammonium über.

Sulfoderivate der Salpetersäure.

Digitized by Google

Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure, $SO_2{NO_2 \atop OH}$ oder $SO_2{ONO \atop OH}$ (58).

Die Säure entsteht überall da, wo Oxyde des Stickstoffs, das Stickoxydul ausgenommen, mit Schwefelsäure zusammentreffen (58). Sie tritt deshalb bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern auf, und ihre Krystalle heissen auch Bleikammerkrystalle. CLEMENT und DESORMES (44) beobachteten sie zuerst bei dem Schwefelsäureprocess, während DAVY (45) sie zuerst rein darstellte, indem er schweflige Säure auf Stickoxyd oder Stickstoffperoxyd bei Gegenwart von Wasser wirken liess. Sie bildet sich auch beim Verbrennen eines Gemisches von 1 Thl. Schwefel und 2·5—3 Thln. Kaliumnitrat an feuchter Luft (46, 49).

Darstellung. Man leitet schweflige Säure in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure, bis die Masse breiartig erstarrt ist und trocknet neben concentrirter Schwefelsäure (47). Man kann auch zu Vitriolöl Stickstofftetroxyd im Ueberschuss hinzusetzen, die sich bildende Krystallmasse mit flüssigem Stickstofftetroxyd waschen und dann bei 20 bis 30° im Luftstrom oder im Vacuum trocknen (48, 50).

Eigenschaften. Die Säure scheidet sich meist in blättrigen, federartigen oder körnig-krystallinischen Massen aus, mitunter bildet sie rhombische Säulen, welche farblos sind, bei 73° schmelzen (52) und gern im überschmolzenen Zustande verharren (53). Von Wasser werden sie zersetzt, indem sich Schwefelsäure bildet, und gefärbte Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs entweichen (54). Beim Schmelzen geht die Säure in ihr Anhydrid über, während das dabei auftretende Wasser eine Anzahl Säuremoleküle in oben erwähnter Weise zersetzt (51). In überschüssiger Schwefelsäure lösen sich die Kammerkrystalle unverändert auf (56), bis die höchste Sättigung erreicht ist. Die Sättigungscapacität ist um so grösser, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Die Lösungen, welche Nitrose heissen, werden beim Erwärmen gelb, beim Erkalten aber wieder farblos. Selbst beim Siedepunkt der Schwefelsäure ist die Nitrosylschwefelsäure noch beständig, falls die Schwefelsäure, in der sie gelöst ist, nicht unter 1·70 Vol.-Gew. hat; bei 1·65 Vol.-Gew. entweicht bereits beim Kochen alle Nitrose, bei noch verdünnterer Säure findet schon in der Kälte Zersetzung statt (55). Schweflige Säure wirkt im trocknen Zustande auf die Bleikammerkrystalle nicht ein, bei Gegenwart von Wasser aber, oder von Schwefelsäure, deren specifisches Gewicht geringer als 1·55 ist, findet Zersetzung statt. Nach LUNGE bildet sich hierbei neben Schwefelsäure Salpetrigsäureanhydrid, nach anderen Stickoxyd. Die Auflösungen von Bleikammerkrystallen in concentrirter Schwefelsäure sind mehrfach als Desinfectionsmittel empfohlen worden (57).

Nitrosulfonsäurechlorid, NO_2SO_2Cl.

Man erhält den Körper durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrosylchlorid, NOCl, bei Abschluss von Feuchtigkeit. Es bildet eine weisse, blättrige Krystallmasse, die sich beim Erhitzen teilweise in ihre Componenten zerlegt, welche sich dann beim Erkalten wieder zu dem ursprünglichen Körper vereinigen. An feuchter Luft, rascher mit Wasser, zerfällt das Chlorid in Salzsäure, Schwefelsäure und die Zersetzungsprodukte der salpetrigen Säure. In rauchender Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung, in Vitriolöl unter Entwicklung von Salzsäure, beim Erwärmen entsteht Schwefelsäurechlorhydrin, SO_2OHCl (59).

Nitrosulfonsäureanhydrid, $S_2O_5(NO_2)_2$.

Das Nitrosulfonsäureanhydrid bildet sich beim Schmelzen der Nitrosulfonsäure (51). Zuerst erhielt man es aus Schwefelsäureanhydrid und Stickoxyd bei Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit und gab ihm die Formel 2NO, SO_3 (60), später die Zusammensetzung N_2O_3, $2SO_3$ (61). Das Anhydrid ent-

Digitized by Google

steht auch bei Einwirkung verflüssigten Schwefligsäureanhydrids auf flüssiges Stickstofftetroxyd im zugeschmolzenen Rohr in der Kälte (62), sowie beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein trocknes Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und schwefliger Säure (63), oder durch ein solches von Schwefeldampf mit Stickoxydul oder Stickoxyd (64). Man kann es auch durch Erhitzen von Oxynitrosulfonsäureanhydrid darstellen (65). Das Anhydrid krystallisirt in harten, rectangulären Säulen vom spec. Gew. 2·14 und dem Schmp. 217°. Bei etwa 360° lässt es sich unzersetzt destilliren. Wasser zersetzt es in Stickoxyd, Schwefelsäure und Salpetersäure. Aus der Lösung in Vitriolöl scheiden sich Krystalle der Nitrosulfonsäure aus.

Oxynitrosulfonsäureanhydrid, $S_2O_5O(NO_2)_2$.

Der Körper entsteht beim Einleiten von Stickstoffperoxyddampf in Schwefelsäureanhydrid bis zur Sättigung. Er ist eine weisse, schmelzbare Krystallmasse, die beim Erhitzen Nitrosulfonsäureanhydrid liefert (65).

Durch Einleiten von Schwefelsäureanhydriddampf in gekühltes Salpetersäurehydrat erhält man farblose, glänzende, sehr zerfliessliche Krystalle der Zusammensetzung $NS_2O_{10}H_3$, vielleicht $S_2O_5{}^{ONO_2}_{OH}$, H_2O. Sie lösen sich in Wasser zu Salpetersäure und Schwefelsäure, beim Erhitzen liefern sie Pyroschwefelsäureanhydrid unter Entwicklung salpetriger Dämpfe (66).

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure findet seiner stark nitrirenden Wirkung wegen häufige Anwendung und wird Salpeterschwefelsäure genannt (67, 68).

Salpetrige Säure und schweflige Säure.

Durch Einwirkung der Salze dieser beiden Säuren auf einander entstehen die Salze der sogen. Schwefelstickstoffsäuren, welche insbesondere von Fremy, Berglund, Claus, Koch und Raschig (69) untersucht worden sind. Die Säuren, welche mit Ausnahme der Amidosulfonsäure und Hydroxylaminmonosulfonsäure (Claus: Sulfhydroxylaminsäure, Fremy: Sulfazidinsäure) nicht in freiem Zustande bekannt sind, bilden besonders charakteristische Kalisalze und sind deshalb in diesem Handwörterbuche unter »Kalium« bereits besprochen worden (70). Die Bildung dieser Körper beruht nach Claus auf einer Reduction der salpetrigen Säure, nach Raschig auf Condensationsvorgängen. Letzterer veranschaulicht die Reaction durch die folgenden drei Gleichungen:

$$(OH)_3 \vdots N + HSO_2OK = (OH)_2 : N \cdot SO_2OK + H_2O$$
$$(OH)_2 : N \cdot SO_2OK + HSO_2OK = HO \cdot N : (SO_2OK)_2 + H_2O$$
$$(OH) \cdot N : (SO_2OK)_2 + HSO_2OK = N \vdots (SO_2OK)_3 + H_2O.$$

Hydroxylaminmonosulfonsäure, $OHNHSO_3H$.

Die Säure ist bisher nicht in krystallisirtem Zustande erhalten worden. Fremy stellte sie durch Zersetzen ihres Barytsalzes dar. Sie wird auch erhalten, wenn man aus der aufgekochten wässrigen Lösung des hydroxylamindisulfosauren Kalis, in welcher die Säure neben Kaliumsulfat enthalten ist, letzteres durch Alkohol fällt und das Filtrat vom Niederschlag verdunstet. Die Säure bildet eine syrupöse Flüssigkeit. Beim Erwärmen mit Säuren oder mit Wasser entsteht aus ihr in glatter Reaction schwefelsaures Hydroxylamin und Schwefelsäure (71).

Stickoxyd und schweflige Säure.

Dinitrososchwefelsäure,

$$H_2N_2SO_5 = SO(NO)_2{<}^{OH}_{OH} \text{ oder } (NO)N(OHSO_3H),$$

Nitrosohydroxylaminsulfonsäure. Die Säure konnte selbst nicht isolirt werden. Ihr Kaliumsalz ist unter »Kalium« besprochen worden (72), ihr Ammoniumsalz unter »Ammoniak« (73, 74).

Digitized by Google

Stickstoff und Selen.

Selenstickstoff.

Der Selenstickstoff wird durch Zuleiten von trocknem, mit Luft oder Wasserstoffgas verdünntem Ammoniak zu Selentetrachlorid, welches man in einer in Kältemischung befindlichen Glasröhre möglichst ausbreitet, dargestellt. Das Chlorid färbt sich zunächst grün und bläht sich dann zu einer braunen Masse auf, die ausser Selenstickstoff noch Selenchlorid, Salmiak und Selen enthält. Durch Behandeln mit Wasser und Schwefelkohlenstoff oder Cyankaliumlösung befreit man sie von Salmiak und Selen, während Selenstickstoff als orangegelbes Pulver zurückbleibt (75). Auch durch Zuleiten von trocknem Ammoniakgas zu in Schwefelkohlenstoff suspendirtem Selenperchlorid wird Selenstickstoff erhalten (76). Das reine Stickstoffselen verändert seine Farbe beim Erhitzen nicht, bei 230° explodirt es heftig. Gleich furchtbare Detonationen werden in trocknem Zustande durch Schlag und Stoss hervorgerufen. Die hierbei frei werdende Wärmemenge beträgt bei constantem Druck 42300 Cal. Bei der Bildung von NSe findet also die gleiche Wärmeabsorption statt (77). In Wasser, Aether, absolutem Alkohol ist es unlöslich, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig. Mit Wasser zersetzt es sich bei 150°—160° in Ammoniak, selenige Säure und freies Selen. Aehnlichen Zerfall erleidet es mit Mineralsäuren und Kalilauge. Im Chlorgasstrom explodirt es. Nach ESPENSCHIED enthält es Wasserstoff und muss die Formel HN_2Se_2 erhalten. VERNEUIL fand seine Zusammensetzung zu Se_2N.

Selenwasserstoff-Selenammonium oder Ammoniumhydroselenid, NH_4HSe. Dasselbe entsteht durch Vereinigung von Ammoniak und Selenwasserstoff, wenn letzterer im Ueberschuss vorhanden ist. Es ist ein krystallinischer Körper, der sich infolge Ausscheidung von Selen an der Luft röthet (78). Seine Lösungswärme in Wasser beträgt — 4990 Cal., seine Bildungswärme 28850 Cal. (79).

Selenammonium, $(NH_4)_2Se$.

Es bildet sich aus 1 Vol. Selenwasserstoff und 2 Vol. Ammoniakgas, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist. Gegen Luft verhält es sich wie das Hydroselenid. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Ammoniak werden 15950 Cal. entwickelt. Die Bildungswärme des gelösten Selenammoniums aus Se, H und N beträgt 44480 Cal. (78, 79).

Selenosaminsäure, NH_2SeO_2H. Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr neutrales und ihr saures Ammoniumsalz entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Selendioxyd (80).

Stickstoff und Phosphor.

Ueber Amidderivate der Phosphorsäuren, über Phospham, Chlorphosphorstickstoff vergl. unter Phosphor dies. Handw. IX., pag. 100 u. 101.

Neuerdings schliesst MENTE (81) aus seinen Untersuchungen, dass durch Behandeln von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak kein Phosphoryltriamid, $PO(NH_2)_3$, entstehe, sondern der von SCHIFF (82) auf diesem Wege erhaltene Körper Diimidodiphosphormonaminsäure gewesen sei. Den von GLADSTONE den durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid erhaltenen Aminsäuren der condensirten Phosphorsäuren zuertheilten Constitutionsformeln stellt er zum Theil andere gegenüber, in welchen die GLADSTONE'schen Säuren als Imidosäuren aufgefasst sind. Ferner werden einige neue Darstellungsweisen und Berichtigungen früherer Mittheilungen gegeben.

Die GLADSTONE'sche Pyrophosphaminsäure ist demnach

Digitized by Google

Imidodiphosphorsäure, $NH\begin{matrix} \diagup PO-OH \\ >O \\ \diagdown PO-OH \end{matrix}$ oder $OH-PO\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}PO-OH$

Die Säure kann direkt aus Phosphoroxychlorid und carbaminsaurem Ammonium bei 0° oder aus Phosphorpentoxyd und Ammoniak bei 0° erhalten werden. Sie ist zweibasisch. Ihr entspricht das Chlorid $NH\begin{matrix} \diagup PO = Cl_2 \\ \diagdown PO = Cl_2 \end{matrix}$.
Die GLADSTONE'sche Pyrophosphordiaminsäure ist:

Diimidodiphosphorsäure,

$$NH\begin{matrix} \diagup PO-OH \\ >NH \\ \diagdown PO-OH \end{matrix} \text{ oder } HO-PO\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}PO-OH.$$

Die Säure entsteht quantitativ aus mit Benzol verdünntem Phosphoroxychlorid und Ammoniumcarbamat bei 100°. Das von SCHIFF durch Behandeln von Phosphorsäureanhydrid mit Ammoniak erhaltene Produkt ist nicht identisch mit ihr. Ihre Imidwasserstoffatome sind nur schwer durch Metall zersetzbar. Ihr entspricht das Chlorid: $NH\begin{matrix} \diagup PO-Cl \\ >NH \\ \diagdown PO-Cl \end{matrix}$. Die GLADSTONE'sche Pyrophosphortriaminsäure ist

Diimidodiphosphormonaminsäure, $NH\begin{matrix} \diagup PO-NH_2 \\ >NH \\ \diagdown PO-OH \end{matrix}$, entsteht aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak bei 100°. Ihr entspricht das Chlorid

$$NH\begin{matrix} \diagup PO-NH_2 \\ >NH \\ \diagdown PO-Cl \end{matrix}.$$

Nitrilotrimetaphosphorsäure, $N\begin{matrix} \diagup PO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O \end{matrix} \\ -PO \\ \diagdown PO\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix}$, entsteht aus $NH(POCl_2)_2$ durch Erhitzen auf 290°. Die Säure ist in krystallisirtem Zustande nicht bekannt; ihre wässrige Lösung giebt mit fast allen wasserlöslichen Metallsalzen Niederschläge, jedoch keine Fällung mit Quecksilberchlorid, Mercurinitrat, Ferrosulfat. Ihr entspricht das Chlorid $N\begin{matrix} \diagup PO = Cl_2 \\ -PO = Cl_2 \\ \diagdown PO = Cl_2 \end{matrix}$.

Amide der Sulfophosphorsäure.

Die Angaben über Verbindungen des Ammoniaks mit der Sulfophosphorsäure sind bisher noch einander widersprechende. Es sind 3 Verbindungen bekannt (83), (84), (85), (86).:

1. $PS\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown (OH)_2 \end{matrix}$, **Sulfophosphoraminsäure**. Sie wurde erhalten durch Schütteln von Ammoniakflüssigkeit mit Phosphorsulfochlorid.

2. $PS\begin{matrix} \diagup (NH_2)_2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, **Sulfophosphordiaminsäure**. Sie entsteht beim Behandeln von Phosphorsulfochlorid mit Ammoniakgas und nachheriger Einwirkung von Wasser auf das Reactionsprodukt.

3. $PS\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ -NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, **Sulfophosphortriamid**. Es bildet sich bei andauernder Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfochlorid. Es stellt eine gelbliche, amorphe Masse dar vom spec. Gew. 1·7 bei 13°, die sich bei 200° zersetzt. In heissem Wasser geht sie in schwefelphosphorsaures Ammonium über.

Digitized by Google

Ammoniak und die Halogenide des Phosphors.

$PCl_3 \cdot 5NH_3$. Aus Phosphortrichlorid und Ammoniakgas bei guter Kühlung. Eine weisse feste Masse (87, 88). Nach PERSOZ bildet sich nur $PCl_3 4NH_3$ (89).

$PBr_3 \cdot 5NH_3$. Aus Phosphortribromür und Ammoniakgas (90).

Weisses Pulver, das von Wasser zersetzt wird.

$2PFl_5 \cdot 5NH_3$. Hellgelber fester Körper. Entsteht aus Phosphorpentafluorid und trocknem Ammoniak (91).

$PCl_5 \cdot 8NH_3$. Entsteht als weisser, amorpher, bei 200° noch beständiger Niederschlag, wenn man Ammoniak langsam in eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff einleitet (88).

Phosphorchlorstickstoff PCl_2N (126). Wird $PCl_5 \cdot 8NH_3$ gelinde erwärmt, so entweicht Ammoniak. Bei stärkerem Erhitzen unter vermindertem Druck (ca. 5 Centim. Quecksilber) sublimiren zwischen 175 und 200° Krystalle, welche nach nochmaliger Sublimirung im Vacuum die Zusammensetzung PCl_2N zeigten. Die Krystalle sind stark lichtbrechend und schmelzen bei 106°. Ein früher von GLADSTONE enthaltener Körper, welcher bei 210° schmolz und nach der Dampfdichtebestimmung die Formel $(PCl_2N)_2$ besass, ist wahrscheinlich sein Polymeres. Wird $PCl_5 8NH_3$ unter vermindertem Drucke auf 300° erhitzt bis aller Salmiak wegsublimirt ist, so hinterbleibt PN_2H, welches bei hoher Temperatur Stickstoff und Wasserstoff verliert und in Phosphornitrit übergeht. Das Phosphornitrid PN ist jedoch bei dieser Temperatur seiner gänzlichen Zersetzung sehr nahe.

$PBr_5 \cdot 9NH_3$. Entsteht in analoger Weise wie das Chlorid (88).

PFl_5NO_2. Weisse Nadeln, die leicht dissociiren. Sie bilden sich aus PFl_5 und Stickstofftetroxyd bei — 10° (74).

Durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Phosphoresquisulfid, P_4S_3, bilden sich Krystalle der Zusammensetzung: $P_2O_2 2(NH_4)_2S \cdot 3H_2S$ oder $P_2OS_2 \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 3H_2S$. Durch Trocknen im Schwefelwasserstoffstrom bei 100° gehen sie über in: $P_2O_2 2(NH_4)_2S \cdot H_2S + H_2O$. Ferner erhält man noch: $P_2O_2 2(NH_4)_2S + 2H_2O$ oder $P_2OS_2 2(NH_4)_2O + 2H_2O$. Diese Verbindungen fällen die meisten Metallsalze.

$(NH_2)_2P_2S_3$, gelbliche, feste Verbindung, die durch Absorption von Ammoniakgas durch Phosphortrisulfid sich bildet (92).

Stickstoff und Arsen.

Ein Arsenstickstoff ist nicht mit Sicherheit bekannt. Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Röhre Cyansilber mit arseniger Säure, bis in die Nähe der Verflüchtigungstemperatur letzterer, so bildet sich eine lockere, chokoladenbraune Masse, die hauptsächlich Arsentrioxyd und etwa 2 § Stickstoff enthält (93).

Ammoniak und die Halogenide des Arsens.

Verflüchtigt man Fluorarsen in einer Ammoniakatmosphäre und trocknet das entstandene weisse, feine Pulver über Schwefelsäure, so entspricht eine Zusammensetzung der Formel $2AsFl_3 \cdot 5NH_3$. Von Wasser wird es zersetzt (95).

Durch Absorption von Ammoniakgas in Arsenchlorür entsteht nach ROSE (96) ein weisser Körper von der Formel $2AsCl_3 + 7NH_3$, nach PERSOZ ein Körper $AsCl_3 3NH_3$. PASTEUR (97) giebt ihm die Zusammensetzung $2AsClNH + 4NH_4Cl + NH_3$ oder wahrscheinlicher $2As(NH_2Cl_2)_2 \cdot NH_3$. Kaltes Wasser zersetzt die Verbindung; aus der wässrigen Lösung krystallisiren sechsseitige Tafeln der Zusammensetzung $As_4Cl_2N_2H_{10}O_8$, die durch concentrirtes Ammoniak in arsenigsaures Ammoniak übergehen. Nach BESSON giebt Chlorarsen und Ammoniak die Verbindung $AsCl_3 \cdot 4NH_3$. Sie stellt ein gelbliches Pulver dar (95).

$AsBr_3 \cdot 3NH_3$ ist strohgelb und zerfällt durch Sublimation bei 300° in Arsen, Stickstoff und Bromammonium (95).

$AsJ_3 \cdot 4NH_3$ ist weiss, zerfällt bei 300° in Arsen, Stickstoff und Jodammonium; bei 0° mit Ammoniak gesättigt, entsteht eine Flüssigkeit von nahezu der Formel $AsJ_3 \cdot 12NH_3$ entsprechender Zusammensetzung (95).

$As \cdot OCl \cdot 2NH_4Cl$. Krystallisirt in weissen, faserigen Nadeln aus einer salzsauren Arsenchlorürlösung, die mit festem Chlorammonium versetzt wurde (98). Beim Auflösen von Chlo-

Digitized by Google

Brom-Jodammonium in einer wässrigen Ammoniaklösung, die mit arseniger Säure gesättigt ist, bilden sich:

$NH_4Cl \cdot As_2O_3$, glänzende Krystallkrusten.

$NH_4Br \cdot 2As_2O_3$, durchsichtige Krystalle, die sich bei 230° trüben.

$NH_4J \cdot 2As_2O_3$, harte, sechsseitige Säulen, bei 180° noch beständig, in selbst siedendem Wasser schwer löslich, von neutraler Reaction gegen Methylorange, schwach sauerer gegen Lackmus (99).

$(NH_4)_2S \cdot 3As_2S_3 + 4H_2O$. Rother, krystallinischer Körper (100), der aus einer Lösung von Arsentrisulfid in Ammoniumsulfhydrat erhalten wird. Von Wasser und kochender Salzsäure wird er nicht angegriffen. KOH löst ihn unter Ammoniakentwicklung. In der Hitze nimmt er noch Ammoniak auf.

$5(NH_4)_2S \cdot 3As_2S_5$. Glänzend gelber, in Wasser löslicher Körper. Entsteht beim Verdunsten einer frisch bereiteten Auflösung von Arsenpentasulfid in Ammoniumsulfhydrat im Vacuum über Schwefelsäure (101).

Borstickstoff, BN.

Durch Erhitzen von Borsäure mit Cyankalium oder Cyanzink oder mit Cyanquecksilber und Schwefel erhielt BALMAIN (102) einen weissen, porösen Körper, der in der äusseren Löthrohrflamme grünes Licht ausstrahlt. Er hielt ihn für die Verbindung eines dem Cyan analogen Radicals, das er Aethogen nannte, mit Metallen; die Metallverbindungen nannte er Aethonide. Später erkannte er, dass alle Aethonide im wesentlichen gleich seien und nur aus Bor und Stickstoff beständen. WÖHLER (104) stellte die Verbindung erst durch Glühen eines wasserfreien Gemenges von Borax und Kaliumeisencyanür dar, später durch Glühen eines fein gepulverten Gemisches von 1 Thl. entwässertem Borax und 2 Thln. getrockneten Chlorammoniums (103). Das Bor verbindet sich bei hohen Temperaturen direkt mit dem Stickstoff der Atmosphäre. DEVILLE und WÖHLER (105) erhielten Borstickstoff, wenn sie ein inniges Gemisch gepulverter Borsäure mit ¼ ihres Gewichtes Kohlenpulver in einem Strom trocknen Stickgases im Porcellanrohr zur Weissgluth erhitzten. Durch Erhöhung des Druckes wird die Ausbeute gesteigert (106). DEVILLE und WÖHLER beobachteten bei ihrer letzten Darstellungsmethode kleine Krystalle, während sonst nur ein weisses amorphes Pulver gewonnen wurde. Bor, in einem Strom trocknen Ammoniaks zum schwachen Glühen erhitzt, entzieht letzterem seinen Stickstoffgehalt und bildet unter Feuererscheinung Stickstoffchlor. Borstickstoff (108) entsteht ferner noch beim Glühen von Borax mit Harnstoff und von Borchlorid mit Ammoniak in einer Ammoniakatmosphäre (107). Beim Erhitzen der aus Aethylamin und Chlorbor entstandenen Verbindung bildet sich ebenfalls Stickstoffbor (109). Der Borstickstoff ist in der Regel ein weisses amorphes Pulver, welches in Berührung mit einer Flamme grünweiss phosphorescirt. Im Chlorgasstrom erhöht sich dies Leuchten, erst bei starkem Erhitzen findet unter Bildung von Chlorbor Zersetzung statt. Joddampf und Wasserstoffgas wirken nicht auf ihn ein. Durch Wasser wird er bei mässiger Glühhitze in Borsäure und Ammoniak zerlegt. Mit leicht reducirbaren Metallen geglüht, reducirt er dieselben unter Bildung von Stickstoffoxyden. Rauchende Fluorwasserstoffsäure und concentrirte Schwefelsäure zersetzen ihn langsam; beim Glühen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat entsteht borsaures Kalium und Cyankalium. Meist ist ihm etwas Borsäure beigemengt, von der er nur schwer zu befreien ist. Er schmilzt bei der Schmelztemperatur des Nickels noch nicht.

Borfluorid giebt mit trocknem Ammoniakgas, je nach den Verhältnissen in denen die beiden Körper zusammentreten, folgende drei Verbindungen:

$BFl_3 \cdot NH_3$, weisser, undurchsichtiger Körper, sublimirt in trocknen, verschlossenen Gefässen unverändert. Wasser wirkt zersetzend.

Digitized by Google

$BFl_3 \cdot 2NH_3$, flüssig. Und

$BFl_3 \cdot 3NH_3$, flüssig. Beide letzteren gehen durch Erhitzen oder Behandeln mit trockner Kohlensäure oder Salzsäuregas unter Ammoniakverlust in den ersten festen Körper über (110, 111).

$2BCl_3 \cdot 3NH_3$, weisses, krystallinisches Pulver, das unzersetzt sublimirt. Durch Wasser wird es zersetzt. Entsteht beim Einleiten von Ammoniakgas in stark abgekühltes flüssiges Borchlorid unter heftiger Wärmeentwicklung (1)·12

$2BCl_3 \cdot 9NH_3$, entsteht beim Behandeln von BCl_3PH_3 mit Ammoniak bei 8° (113).

$BCl_3 \cdot NOCl$, entsteht durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Chlorbor. Schwefelgelbe, rhombische Octaëder und Prismen, die sich mit Wasser in Borsäure, Chlor und Salpetersäure zersetzen. Schmp. 23—24° (114).

$2BBr_3 \cdot 3NH_3$, ist eine weisse, pulvrige Verbindung (115).

$BBr_3 \cdot 4NH_3$, ist eine weisse amorphe Substanz. Sie wird durch Einleiten von Ammoniak in eine gekühlte Lösung von Borbromid in Tetrachlorkohlenstoff erhalten (125).

$BJ_3 \cdot 5NH_3$, ist ein weisser, amorpher Körper, der aus Borjodid auf analogem Wege, wie die vorige Verbindung, erhalten wird (125).

Silicium und Stickstoff.

Siliciumstickstoff, Si_2N_3.

Der Stickstoff der Atmosphäre vermag sich bei hoher Temperatur direkt mit Silicium zu vereinigen. So erhielten DEVILLE und WÖHLER Siliciumstickstoff als bläuliches Pulver (116) durch Glühen krystallisirten Siliciums in einem verkitteten hessischen Tiegel, der in einem zweitem stand, während der Zwischenraum mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver, das sauerstoffentziehend wirken sollte, angefüllt war. Das so erhaltene Produkt soll jedoch kohlenstoffhaltig sein und die Zusammensetzung C_2Si_2N besitznn (117). Dieses Stickstoffcarbosilicium erhält man nämlich, wenn Silicium bei Gegenwart von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen im Stickgasstrom oder wenn es in einem Strome von Cyangas geglüht wird. Eine nur aus Silicium und Stickstoff bestehende weisse Masse der Zusammensetzung Si_2N_3 bildet sich, wenn man Silicium in einem auf beiden Seiten glasirten Porcellanschiffchen im Stickstoffstrom bis zur Weissgluth erhitzt. Aus den Chlorverbindungen des Siliciums mittelst Ammoniaks dargestellt (118), ist es eine weisse, amorphe, unschmelzbare, beim Glühen an der Luft selbst nicht oxydirbare Masse, die gegen saure und alkalische Lösungen beständig ist und nur von Flusssäure allmählich in Kieselfluorammonium verwandelt wird. Mit Kalihydrat geschmolzen, verwandelt sie sich unter Entwicklung von Ammoniak in kieselsaures Salz, beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat entsteht gleichzeitig cyansaures Kalium. Siliciumstickstoff reducirt rothes Bleioxyd beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Bildung von salpetriger Säure zu Blei. Nach SCHÜTZENBERGER (119) erhält man durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Siliciumchlorid bei Rothgluth ein weisses Pulver, das sich unter Bildung von Kieselsäurehydrat in kaltem Wasser löst, die Zusammensetzung $Si_8N_{10}Cl_3H$ besitzt, im Ammoniakgas zur Rothglut erhitzt in ein weisses, chlorfreies, durch Wasser nicht mehr zersetzbares Pulver Si_2N_3H übergeht. Nach späteren Angaben (117) geht das Produkt der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Chlorsilicium beim Glühen im Wasserstoffstrom in $S_5N_6Cl_2$ über, das von Ammoniakgas in der Hitze in Si_2N_3H verwandelt wird. Si_2N_3H ist zum Unterschied von Si_2N_3 in Alkalien und Fluorwasserstoffsäure löslich.

Siliciumsesquichlorid und Ammoniak geben $Si_2Cl_6 \cdot 5NH_3$. Feste, weisse Substanz, die erst über 100° Gas abgiebt und sich mit Wasser langsam zersetzt (120).

Aus Chlorsilicum und Ammoniakgas erhielt PERSOZ die Verbindung $SiCl_4 \cdot 6NH_3$ als weisse, in der Hitze unveränderlich, durch Wasser zersetzbare Masse. GATTERMANN bekam

Digitized by Google

durch Einwirkung des Ammoniaks auf Siliciumtetrachlorid eine schneeweisse, unschmelzbare Substanz, der er die Formel $Si{=NH \atop =NH}$ oder $Si{\equiv N \atop -NH_2}$ auf Grund seiner Analyse zuschreibt (121).

Aus Bromsilicium und Ammoniakgas entsteht ein Körper $SiBr_4 \cdot 7NH_3$, welcher farblos, amorph ist und sich mit Wasser zersetzt (122).

Siliciumtetrafluorid verbindet sich mit Stickoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure. Letztere Verbindung stellt eine rauchende Flüssigkeit dar, aus der Wasser keine Kieselsäure fällt [Kuhlmann (123)].

Salpeterkieselsäure. Die freie Säure ist nicht bekannt, wohl aber ihre Salze. Das Silbersalz, $7Ag_2O \cdot 3SiO_2 \cdot N_2O_5$, erhält man in rubinrothen Krystallen, wenn man Silbernitrat mit 1 bis 2 Mol. Wasser und Marmorstückchen oder Silberoxyd auf höchstens 200° im Einschmelzrohr erhitzt, sowie durch Erhitzen eines Gemisches trockner Kieselsäure und Silbernitrat im Silbertiegel aut 350—440°. Durch Chlorkaliumlösung wird das Salz selbst bei 300° nicht verändert, mit Jodkalium setzt es sich zu Jodsilber und salpeterkieselsaurem Kalium um, das in langen Nadeln anschiesst (124). Hans Alexander.

Strontium.*) Geschichtliches. Das Strontium verdankt seinen Namen einem Bergdorfe in Argylshire in Schottland, Namens Strontian. Im Jahre 1787 wurde dort zuerst ein Mineral gefunden, welches, für kohlensaurer Baryt gehalten, nach seinem Fundorte den Namen Strontianit erhielt. Im Jahre 1790 beobachteten Crawford und Cruikshank (1) die Rothfärbung, welche dieses Mineral der Flamme ertheilte, und schlossen daraus, dass dasselbe eine neue Erde enthalte. Diese Vermuthung fand 3 Jahre später durch Hope (2) ihre Bestätigung. Dieser wie später Klaproth (3) und Kirwan-Higgins (4) beschrieben den Strontianit als eine neue Erde in Verbindung mit Kohlensäure. Das Metall dieser Erde, das Strontium, ist von Davy (5) zuerst im Jahre 1808 dargestellt.

Vorkommen. Das Strontium findet sich in der Natur vornehmlich als Carbonat (Strontianit) und als Sulfat (Coelestin) vor. Als Silicat führt es den Namen Brewsterit, $H_4RAl_2Si_6O_{18} + 3H_2O$; (R = Ba, Sr oder Ca).

In kleinen Mengen ist es enthalten in jedem Aragonit, in manchem Kalkspath

---

*) 1) Cruikshank, Mem. of the Soc. of Manchester. 2) Hope, Account of a mineral of Strontian; Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh 4, pag. 3. 3) Klaproth, Crell's Ann. 1793, 2, pag. 189; 1794, 1, pag. 99. 4) Kirwan-Higgins, Crell's Ann. 1795, 2, pag. 119 u. 205. 5) H. Davy, Phil. Trans. 1808, pag. 343. 6) Bunsen u. Matthiessen, Ann. 94, pag. 111; Journ. Chem. Soc. 8, pag. 107; Jahresb. 1885, pag. 323. 7) B. Franz, Journ. f. pr. Chem. 107, pag. 253; Jahresb. 1869, pag. 245. 8) C. Winkler, Ber. 23, pag. 125 u. 2647. 9) Pelouze, Compt. rend. 20, pag. 1014; Ann. 56, pag. 204. 10) Marignac, Ann. 106, pag. 169; Journ. f. pr. Chem. 74, pag. 216. 11) A. Dumas, Ann. 113, pag. 34. 12) G. Jäger, Monatsh. 1887, pag. 498. 13) C. Winkler, Ber. 24, pag. 1975. 14) Weber, Pogg. Ann. 112, pag. 619. 15) Chevreul, Ann. chim. phys. 84, pag. 285. 16) B. Wackenroder, Ber. 19, Ref., pag. 633 (Patent). 17) J. Mactear, Dingl. pol. Journ. 262, pag. 288 (Patent); Jahresb. 1886, pag. 2062. 18) P. Sabatier, Bull. soc. chim. (3) 1, pag. 88; Jahresb. 1889, pag. 336. 19) Kremers, Pogg. Ann. 92, pag. 499; 103, pag. 66. 20) Quincke, Pogg. Ann. 138, pag. 141; Jahresb. 1869, pag. 35. 21) Kraus, Pogg. Ann. 43, pag. 138; Kahnheim, Jahresb. 1861, pag. 149. 22) A. Potilitzin, Ber. 7, pag. 733; 8, pag. 766. 23) Gerardin, Ann. chim. phys. (4) 5, pag. 156. 24) Löwig, Mag. Pharm. 33, pag. 7. 25) Favre u. Valson, Compt. rend. 77, pag. 579. 26) Rammelsberg, Pogg. Ann. 55, pag. 238. 27) Croft, Journ. f. pr. Chem. 68, pag. 402; Jahresb. 1856, pag. 335. 28) Berzelius, Pogg. Ann. 1, pag. 20. 29) Fr. Röder, Dissert. Göttingen 1863, pag. 14. 30) A. Feldmann, Ber. 21, Ref., pag. 866 (Patent). 31) G. Brügelmann, Ztschr. f. anal. Chem. 29, pag. 127; Ber. 23, Ref., pag. 410. 32) C. Heyer,

Digitized by

und, jedoch nur durch das Spectrum nachweisbar, in vielen Marmor-, Kalkstein-, Kreide- und Dolomitarten. Den Baryt begleitet es häufig in den Schwerspathen, indem es darin als Barytocoelestin von der Zusammensetzung $2SrSO_4 + BaSO_4$ oder $4SrSO_4 + 3BaSO_4$ das Uebergewicht gewinnt. Als Sulfat oder Chlorid findet es sich in vielen Soolquellen und einigen harten Brunnenwässern (von Bristol und London), in dem Wasser der Themse und auch im Meerwasser, aus dem es in den Pflanzenkörper von *Fucus vesiculosus* gelangt, wie durch die Aschenanalysen nachgewiesen ist.

Darstellung. DAVY hat das Strontium ähnlich wie das Barium (5) durch Elektrolyse des angefeuchteten Hydrates oder des Chlorides erhalten. BUNSEN und MATTHIESSEN (6) erzielten einen besseren Erfolg, indem sie ein Chlorammonium enthaltendes Chlorstrontium geschmolzen der Elektrolyse unterwarfen.

In einem Tiegel ist eine poröse Thonzelle eingesetzt, der Zwischenraum zwischen beiden Wandungen, sowie die Zelle sind mit salmiakhaltigem Chlorstrontium so angefüllt, dass dasselbe, wenn es geschmolzen, in der Thonzelle bedeutend höher steht. Als positiver Pol dient ein die Zelle umgebender Eisenblechcylinder, als negativer Pol taucht ein durch einen Pfeifenstiel gezogener Eisendraht in den Inhalt dieser Zelle. Dieser ist während der Operation nur so stark erhitzt, dass die Oberfläche stets von einer Kruste wieder erstarrten Chlorstrontiums gebildet wird, unter welcher sich das metallische Strontium zu einer Kugel vereinigen kann, ohne dass von aussenher Luft hinzuzudringen vermag.

FRANZ (7) stellt das Strontium dar durch Erhitzen einer gesättigten Lösung des Chlorids mit Natriumamalgam auf 90°. Das so erhaltene Strontiumamalgam wird schnell gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und durch Destillation im Wasserstoffstrom vom Quecksilber befreit.

WINKLER (8) reducirt Strontiumoxyd oder -hydrat mit einer ihrem Sauerstoffgehalt äquivalenten Menge Magnesium, indem er die fein zusammengeriebene Masse allmählich erhitzt. Er erhält hierbei eine dunkelfarbige, anscheinend homogene Masse von metallischem Strontium und Magnesiumoxyd, deren Trennung bisher noch nicht gelungen ist. Die Reaction verläuft beim Hydrat heftiger als beim Oxyd.

Ber. 19, pag. 2684. 33) FILHOL, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 415; Jahresb. 1847/48, pag. 40. 34) W. MÜLLER-ERZBACH, Ber. 19, pag. 2874; 20, pag. 1628. 35) R. FINKENER, Ber. 19, pag. 2958. 36) D. SMITH, POGG. Ann. 39, pag. 196. 37) SCHEIBLER u. SIDERSKY, Ztschr. f. Rübenzucker-Industrie 7, pag. 257; Chem. Centrbl. (3) 13, pag. 33. 38) H. ROSE, POGG. Ann. 20, pag. 155. 39) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 238. 40) Vergl. Jahresb. der chem. Technologie 1882, pag. 751. 41) H. LEPLAY, Ber. 19, Ref., pag. 860 (Patent). 42) C. HEYER, Ber. 19, Ref., pag. 887 (Patent). 43) E. F. TRACHSEL, Chem. Soc. Ind. Journ. 5, pag. 630; Jahresb. 1886, pag. 2060. 44) F. P. E. DE LALANDE, Ber. 21, Ref., pag. 200 (Patent). 45) H. L. PATTINSON, Ber. 19, Ref., pag. 124 (Patent). 46) J. MACTEAR, DINGL. pol. Journ. 262, pag. 287 (Patent); Jahresb. 1886, pag 2061. 47) E. F. TRACHSEL, DINGL. pol. Journ. 262, pag. 287 (Patent). 48) v. LIPPMANN u. LUNGE, DINGL. pol. Journ. 259, pag. 90; Jahresb. 1886, pag. 2062. 49) A. WENDTLAND, DINGL. pol. Journ. 263, pag. 96 (Patent); Jahresb. 1887, pag. 2557. 50) LÖVINSOHN u. STRIEGLER, Ber. 21, Ref., pag. 459 (Patent). 51) ST. MEUNIER, Compt. rend. 60, pag. 557; Jahresb. 1865, pag. 163. 52) THÉNARD, Ann. chim. phys. 8, pag. 312. 53) C. SCHOENE, Ber. 6, pag. 1172. 54) CONROY, Chem. Soc. Journ. (2) 11, pag. 812; Jahresb. 1873, pag. 249. 55) C. SCHOENE, POGG. Ann. 112, pag. 197; Jahresb. 1861, pag. 122. 56) C. SCHOENE, POGG. Ann. 117, pag. 59; Jahresb. 1862, pag. 128. 57) E. BECQUEREL, Compt. rend. 107, pag. 892; Ber. 22, Ref., pag. 3. 58) BERTHOLLET, Journ. pol. techn. 11, pag. 315. 59) H. ROSE, POGG. Ann. 55, pag. 430. 60) BERZELIUS, POGG. Ann. 6, pag. 442. 61) CH. FABRE, Compt. rend. 102, pag. 1469; Ber. 19, Ref., pag. 523. 62) MILLON, Ann.

Digitized by Google

Eigenschaften. Das Strontium ist ein gelbes Metall, welches härter ist als Calcium und Blei und auf dem Probirstein einen rein goldgelben Strich giebt. Es lässt sich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen, schmilzt bei mässiger Rothgluth und besitzt ein spec. Gew. von 2·5. Es ist zweiwerthig; sein Atomgewicht ist 87·2, wenn H = 1, und 87·5, wenn $O = 16$ ist; dasselbe ist von STROMEYER, PELOUZE (9), MARIGNAC (10) und DUMAS (11) bestimmt. Den Durchmesser eines Strontiummoleküls hat JÄGER (12) berechnet. Es ist elektrisch negativer als die Alkalien und Calcium, aber positiver als Magnesium. Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Augenblicke seines Freiwerdens (13). Aeusserst leicht oxydirbar, verbrennt es an der Luft mit grossem Glanze und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. In verdünnten Säuren löst es sich unter stürmischer Gasentwicklung, während kalte, concentrirte Schwefelsäure nur langsam, rauchende Salpetersäure selbst beim Kochen kaum einwirken. Mit siedendem Schwefel oder den Halogenen zusammengebracht, vereinigt sich das Strontium unter blendend weisser Lichterscheinung.

Verbindungen.

Strontiumwasserstoff, Sr_2H_2, oder wahrscheinlich Sr_4H_4, entsteht, mit Magnesiumoxyd ein inniges Gemenge bildend, wenn weisses Strontiumoxyd (1 Mol.) mit Magnesiumpulver (1 Atom) im eisernen Rohr im Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt wird (13). Die entstandene graubraune Masse kann nur im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt werden, da sie an der Luft sich unter Selbsterhitzung und Entlassung von Wasserstoff zu Strontiumhydroxyd in kürzester Zeit oxydirt. Wasser und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie unter stürmischer Wasserstoffentwicklung.

Halogenverbindungen.

Strontiumchlorid, $SrCl_2$. Bildet sich bei direkter Vereinigung seiner Elemente; aus Strontiumoxyd durch Austausch des Sauerstoffs gegen freies Chlor (14); durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Strontiumoxyd unter Feuererscheinung (15).

---

chim. phys. (3) 7, pag. 327. 63) WÄCHTER, Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 324. 64) A. SOUCHAY, Ann. 102, pag. 381; Jahresb. 1857, pag. 143. 65) A. POTILITZIN, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1889 (1), pag. 451; Ber. 22, Ref., pag. 833. 66) SERULLAS, Ann. chim. phys. 46, pag. 304. 67) W. SKEY, Jahresb. 1870, pag. 282. 68) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 84 u. 87. 69) LÖWIG, Mag. Pharm. 33, pag. 7. 70) A. POTILITZIN, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1890 (1), pag. 454; Ber. 23, Ref., pag. 760. 71) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 575; 137, pag. 313. 72) A. DITTE. Recherches sur l'acide jodique, Paris 1870, pag. 65. 73) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 134, pag. 402; 137, pag. 309; Jahresb. 1868, pag. 162. 74) LANGOIS, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 267; Ann. 83, pag. 164; Jahresb. 1852, pag. 345. 75) BIRNBAUM u. WITTICH, Ber. 13, pag. 651. 76) MUSPRATT, Ann. 50, pag. 472. 77) A. FORSTER, POGG. Ann. 133, pag. 106. 78) MANROSS, Ann. 82, pag. 350; Jahresb. 1852, pag. 9. 79) L. BOURGEOIS, Compt. rend. 105, pag. 1072; Jahresb. 1887, pag. 384. 80) D'HEUREUSE, POGG. Ann. 75, pag. 277; Jahresb. 1847/48, pag. 372. 81) JACQUEMIN, Compt. rend. 46, pag. 1164; Jahresb. 1858, pag. 86. 82) MORETTI, SCHWEIGG. Journ. 9, pag. 169. 83) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 78, pag. 593. 84) H. ROSE, POGG. Ann. 93, pag. 604; Jahresb. 1854, pag. 293. 85) H. ROSE, POGG. Ann. 110, pag. 296; Jahresb. 1860, pag. 637. 86) C. SCHULTZ, POGG. Ann. 133, pag. 147; Jahresb. 1868, pag. 153. 87) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 281; Jahresb. 1847/48, pag. 367. 88) LETTS, Jahresb. 1870, pag. 235. 89) C. PAPE, POGG. Ann. 139, pag. 224; Jahresb. 1870, pag. 187. 90) HEEREN, POGG. Ann. 7, pag. 177. 91) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 255; Jahresb. 1847/48, pag. 375. 92) MAQUENNE, Compt. rend. 108, pag. 1303; Ann. chim. phys. (6) 18, pag. 551; Jahresb. 1889, pag. 401. 93) N. W. FISCHER, POGG. Ann. 74, pag. 115; Jahresb. 1847/48,

Digitized by Google

Es wird dargestellt aus kohlensaurem Strontium, dem Strontianit, durch Behandeln mit Salzsäure; die Lösung wird in geeigneter Weise von Eisenverbindungen befreit und dann zur Krystallisation concentrirt. — Zur Austreibung der Kohlensäure aus dem Strontianit verwendet WACKENRODER (16) eine wässrige Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium. Dieselbe wird bis zum Beginne der Zersetzung concentrirt und dann mit dem Carbonat versetzt. Es entwickelt sich Kohlensäure. Indem man die Temperatur auf 200° steigert, resultirt ein Gemisch von Chlorstrontium und Magnesiumoxyd oder Kalk nach der Gleichung $MgCl_2 + SrCO_3 = SrCl_2 + MgO + CO_2$. Ersteres wird ausgelangt.

Die Darstellung aus Coelestin beruht auf der Ueberführung desselben vorerst in Carbonat oder in Sulfid, vergl. pag. 406, und Behandlung dieser Körper mit Salzsäure. Direkt durch einen einzigen Glühprocess erhält man das Chlorid, wenn man dem Gemenge von Coelestin und Holzkohle Chlorcalcium und geringe Mengen von Kalkstein oder Kreide zusetzt. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung $SrSO_4 + CaCl_2 + 4C = CaS + SrCl_2 + 4CO$. Durch Auslaugen wird das Chlorstrontium von dem Calciumsulfid grtrennt (17).

Das Chlorstrontium krystallisirt mit $6H_2O$ oder mit $2H_2O$. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es lange, sechsseitige, dem hexagonalen System angehörende Nadeln, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten und das spec. Gew. 1·933 bei 17° besitzen. Dieselben sind luftbeständig, verlieren aber ihr Wasser bei 100° vollständig, nach dreimonatlichem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure bis auf 2 Mol. Die Lösungswärme dieses Salzes beträgt bei 21·5° +11·75 Cal. (1 Mol. in 300—600 Mol. H_2O gelöst) (18).

Das Salz mit 2 Mol. H_2O krystallisirt aus 60—100° warmen Lösungen in rectangulären Tafeln (19). Wasserfrei bildet es ein weisses Pulver, welches bei hoher Temperatur zu einer glasartigen, durchscheinenden Masse zusammenschmilzt, wobei es alkalische Reaction annimmt. Das spec. Gew. ist 2·96 bei 0° und 2·77 beim Schmelzpunkte (20). Beim Ueberleiten von Wasserdampf bei Glühhitze spaltet es Salzsäure ab (21). Brom tritt erst bei 200° für Chlor, jedoch nur theilweise, ein (22).

---

pag. 383. 94) J. LANG, POGG. Ann. 118, pag. 287. 95) W. HAMPE, Ann. 125, pag. 340; Jahresb. 1863, pag. 160. 96) KREMERS, POGG. Ann. 95, pag. 110; 96, pag. 62; GERLACH, Ztschr. f. anal. Chem. 8, pag. 286. 97) H. ROSE, POGG. Ann. 110, pag. 296; Jahresb. 1860, pag. 637. 98) W. MÜLLER-ERZBACH, Ber. 19, pag. 2876. 90) WURTZ, Ann. 58, pag. 52. 100) RAMMELSBERG, Jahresb. 1872, pag. 208. 101) MADDRELL, Ann. 61, pag. 61; Jahresb. 1847/48, pag. 355. 102) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 144; Jahresb. 1847/48, pag. 347. 103) L. OUVRARD, Compt. rend. 106, pag. 1599; Ber. 21, Ref., pag. 510. 104) H. ROSE, POGG. Ann. 77, pag. 293; Jahresb. 1849, pag. 232. 105) BARE, POGG. Ann. 75, pag. 166. 106) LEFÈVRE, Compt. rend. 108, pag. 1058; Jahresb. 1889, pag. 420. 107) DITTE, Compt. rend. 77, pag. 785; Jahresb. 1873, pag. 237. 108) LAURENT, Jahresb. 1850, pag. 257. 109) H. ROSE, POGG. Ann. 87, pag. 10; Jahresb. 1852, pag. 313. 110) L. BOURGEOIS, Bull. soc. chim. (2) 47, pag. 81; Jahresb. 1887, pag. 383. 111) J. T. CONROY, Ber. 24, Ref., pag. 350. 112) SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 113, pag. 615; Jahresb. 1861, pag. 847. 113) BERTHIER, Ann. chim. phys. 38, pag. 247. 114) G. ROUSSEAU, Compt. rend. 102, pag. 425 u. 616. 115) G. KASSNER, DINGL. pol. Journ. 274, pag. 183. 116) H. SCHULTZE, Dissert. Göttingen 1862. 117) W FRESENIUS u. F. RUPPERT, Ztschr. f. anal. Chem. 30, pag. 672. 118) C. LUDEGING, Ztschr. f. anal. Chem. 29, pag. 556. 119) K. HAUSHOFER, Ztschr. f. anal. Chem. 25, pag. 538. 120) H. BEHRENS, Ztschr. f. anal. Chem. 30, pag. 146. 121) O. KNÖPFLER, Ann. 230, pag. 345; Ztschr. f. anal. Chem. 26, pag. 630. 122) KUPFFERSCHLÄGER, Ztschr. f. anal. Chem. 28, pag. 698. 123) D. SIDERSKY, Ztschr. f. anal. Chem. 22, pag. 10. 124) J. BOGOMOLETZ, Ztschr. f. anal. Chem. 24, pag. 88. 125) R. FRESENIUS, Ztschr. f. anal. Chem. 29, pag. 20. 126) R. FRESENIUS, Ztschr. f. anal. Chem. 29, pag. 143. 127) R. FRESENIUS, Ztschr. f. anal. Chem. 29, pag. 413. 128) A. CARNOT, Compt. rend. 104, pag. 1803 u. 1850; 105, pag. 119; Jahresb. 1887, pag. 2410.

Digitized by Google

Chlorstrontium ist in Wasser nach MULDER in folgenden Verhältnissen löslich. 100 Thle. Wasser lösen

bei	0°	10	20	30	40	50	60	
$SrCl_2$	44·2	48·3	53·9	60·0	66·7	74·4	83·1	
bei	65°	66·5	70	80	90	100	110	118·8
$SrCl_2$	87·5	88·8	89·6	92·4	96·2	101·9	109·1	116·4

Die gesättigte Lösung siedet bei 118·8°.

Das spec. Gew. der Lösungen ist nach GERLACH bei 15° und einem Gehalte an

5% $SrCl_2$ = 1·0453	25% $SrCl_2$ = 1·2580
10% „ = 1·0929	30% „ = 1·3220
15% „ = 1·1439	33% „ = 1·3633.
20% „ = 1·1989	

In absolutem Alkohol ist das Chlorstrontium unlöslich, in verdünntem Alkohol ist es dagegen in dem Wassergehalte proportionalen Mengen löslich (23). Es besitzt einen scharfen, bitteren Geschmack.

Chlorstrontium-Ammoniak, $SrCl_2$, $8NH_3$. Entsteht beim Ueberleiten trocknen Ammoniakgases über gepulvertes wasserfreies Chlorstrontium. Lockeres, weisses Pulver, welches beim Erhitzen das Ammoniak wieder verliert (38).

Bromstrontium, $SrBr_2 + 6H_2O$. Krystallisirt wie das Chlorid in langen Nadeln (24) vom spec. Gew. 2·358 (25), welche auch über Schwefelsäure nicht verwittern (26). Sie sind in Wasser leicht löslich und schmelzen in ihrem Krystallwasser. Das wassertreie Salz bildet eine weisse Masse, welche in der Glühhitze ohne Zersetzung schmilzt (26), spec. Gew. 3·985 (25).

Bromstrontium-Ammoniak, $2SrBr_2$, NH_3, löst sich klar in Wasser auf (39).

Jodstrontium, $SrJ_2 + 6H_2O$. Bildet sechsseitige Tafeln (27), die bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmelzen. Das wasserfreie Salz hat ein spec. Gew. von 4·415, schmilzt bei Rothgluth und verwandelt sich, bei Luftzutritt geglüht, in Strontiumoxyd.

Fluorstrontium, $SrFl_2$. Entsteht aus dem Oxyd oder Carbonat durch Behandeln mit Flusssäure (28) und wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Chlorstrontium mit 1 Thl. Fluornatrium und 1 Thl. Kochsalz (29) oder mit Fluorcalcium (30); Auslaugen der Schmelze. In Wasser und Flusssäure kaum lösliches, weisses Pulver aneinander gereihter Octaëder.

Oxyde.

Strontiumoxyd, Strontian, SrO. Bildet sich beim Erhitzen des Nitrates, Carbonates, Hydrates (31, 32) oder Jodides. Es wird dargestellt durch Erhitzen des Nitrates, wie beim Bariumoxyd angegeben ist, und bildet eine grauweisse, poröse, unschmelzbare Masse regulärer Würfel, welche das spec. Gew. 4·75, auf Wasser von 15° bezogen, besitzen (31). Aus $Sr(OH)_2$ entsteht es als ein rein weisses, krystallinisches Pulver vom spec. Gew. 4·57 (31). Beim Ueberleiten von feuchter Luft entsteht das Dihydrat, SrO, $2H_2O = Sr(OH)_2$, H_2O (32).

Strontiumhydrat, $Sr(OH)_2$. Krystallisirt mit 8 Mol. H_2O in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen des tetragonalen Systems [Tetragonale Zwillinge a:c = 1:0·6407 (40)], (vom spec. Gew. 1·396 bei 16° (33), welche an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver, $Sr(OH)_2 + H_2O$, zerfallen). Aus der Bestimmung der Dampftension des beim Verwittern entweichenden Wassers ergiebt sich für das wasserhaltige Hydrat die Constitutions-formel $[(SrO_2H_2 \cdot H_2O) 6H_2O] H_2O$ (34). Das letzte Mol. Wasser verliert es bei 100°. Das Hydrat, $Sr(OH)_2 + H_2O$, absorbirt trockene Kohlensäure und verwandelt sich dabei in Carbonat (32), nach FINKENER in ein basisches Carbonat (35), während das ganz entwässerte Hydrat nur Spuren Kohlensäure aufzunehmen vermag (32). Letzteres schmilzt

Digitized by Google

bei höherer Temperatur, besitzt das spec. Gew. 3·625 (33) und verwandelt sich bei stärkerem Glühen in Strontiumoxyd (36). In Wasser gelöst, bildet es das Strontianwasser. Nach SCHEIBLER (37) lösen 100 Thle. Wasser

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
SrO	0·35	0·41	0·48	0·57	0·68	0·82	1·00	1·22
$Sr(OH)_2 + 8H_2O$	0·90	1·05	1·23	1·46	1·74	2·10	2·57	3·13
bei	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
Thle. SrO	1·48	1·78	2·13	2·54	3·03	3·62	4·35	5·30
$Sr(OH)_2 8H_2O$	3·80	4·57	5·46	6·52	7·77	9·29	11·16	13·60
bei	80°	85°	90°	95°	100°	101·2°		
Thle. SrO	6·56	9·00	12·00	15·15	18·60	19·40		
$Sr(OH)_2 8H_2O$	16·83	23·09	30·78	38·86	47·71	49·75		

Strontianwasser reagirt stark alkalisch, es hat in der Technik dadurch Bedeutung erlangt, dass es mit Rohrzucker schwer lösliche Saccharate bildet, welche zur Ausscheidung desselben aus der Melasse Verwendung finden. Aus diesem Grunde hat sich die Grosstechnik der Darstellung des Strontiumhydrats mit Eifer angenommen. Als Ausgangsmaterial boten sich ihr die beiden vornehmlich in der Natur vorkommenden Strontiumverbindungen, der Strontianit und der Coelestin dar; ausserdem galt es, die aus dem Strontianverfahren nicht direkt durch Erhitzung wieder verwendbaren Rückstände der Technik von neuem nutzbar zu machen.

Darstellung. Die Darstellung aus Strontianit bietet keine bedeutenden Schwierigkeiten. Man treibt wie beim Kalk die Kohlensäure durch Erhitzen aus, nur ist hierbei höhere Temperatur erforderlich, welche durch den von MENDHEIM construirten Ofen erzielt wird. Die Melassezuckerfabriken wenden als Ausgangsmaterial das aus dem Saccharat wiedergewonnene Carbonat an, welches, um den etwa 5% betragenden Verlust zu ersetzen, mit natürlichem oder aus Coelestin gewonnenem Carbonat zu Ziegeln geformt in dem Ofen aufgeschichtet wird. Das nach dem Erhitzen gewonnene Strontiumoxyd wird mit Wasser gelöscht und die geklärte concentrirte Lösung der Krystallisation überlassen. Der unlösliche Theil, welcher noch viel kohlensaures Strontium enthält, wird noch einmal für sich allein im MENDHEIM'schen Ofen geglüht. Der dann noch beim Auslaugen zurückbleibende Schlamm, welcher Strontium jetzt wesentlich als Sulfat, Silicat und Aluminat enthält, kann dann in anderer Weise noch auf Hydrat verarbeitet werden (40).

Direkt zum Hydrat gelangt man nach einem Patente von LEPLAY (41), wenn man das Carbonat mit den Heizgasen und überhitztem Wasserdampf in einem geeigneten Ofen in Berührung kommen lässt.

Für die Darstellung des Strontiumhydrats aus Coelestin sind viele Wege angegeben, welche auf der vorübergehenden Ueberführung des Sulfats entweder in Carbonat oder Sulfid beruhen. Die Verarbeitung zu ersterem hat den Vorzug. Denn geringe Beimengungen von Sulfid führen leicht Bräunung der Zuckersäfte herbei. Von den Verfahren, den Coelestin in Carbonat umzuwandeln, werden das englische und das Aussiger als Fabrikgeheimniss gewahrt.

Die Dessauer Zuckerraffinerie erhitzt das fein gemahlene Mineral mit einer Lösung von kohlensaurem Natron im Druckkessel, wobei sich kohlensaures Strontium und schwefelsaures Natrium bildet. Die vollständige Entfernung des Alkalis gelingt nach dem Patent HEYER (42) dadurch, dass man das gewonnene Carbonat bis zum Zusammensintern erhitzt, dann in kochendes Wasser einträgt und mit heissem Wasser wäscht. Vergl. ferner Bd. 2, pag. 148.

Zum Sulfid gelangt man, wenn der Coelestin durch Erhitzen mit Kohle reducirt wird, $SrSO_4 + 4C = SrS + 4CO$. Das Sulfid kann nun nach den für das Baryum geltenden Methoden in Hydrat übergeführt werden. Besonders durch Patente geschützt sind die Verfahren von TRACHSEL (43), welcher Natronlauge, von LALANDE (44), welcher durch Aetzalkalien zum Theil löslich gemachtes Zinkoxyd anwendet; ferner das von PATTINSON (45) angegebene Ver-

Digitized by Google

fahren, bei dem das Sulfid mit fein gepulvertem Mangansuperoxyd (ausgewaschenem Weldonschlamm) oder Manganhydroxyd versetzt wird. Beim Durchleiten von Luft gehen, wenn die Temperatur auf 38° gehalten wird, 60 § des Sulfids in Hydroxyd über, der Rest giebt unlösliches Hyposulfit. 33 § Schwefel werden nebenbei als solcher gewonnen und das Mangan wird als Hydroxyd zurückerhalten, um von neuem Verwendung zu finden. MACTEAR (46) erhitzt den Coelestin mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumsulfat und Kohle und gelangt so beim Auslaugen mit Wasser direkt zum Hydrat. Ein Verfahren zur Reinigung des Strontiumhydrats hat sich TRACHSEL (47) patentiren lassen.

Zur Gewinnung von Strontiumhydrat aus den Rückständen des Strontianverfahrens sind mehrere Methoden in Vorschlag gebracht worden (48, 49, 50), die aber bisher, wie es scheint, nur vereinzelt zur praktischen Anwendung gelangt sind.

Strontian-Kali. 100 Thle. geschmolzenes Kaliumhydrat vermögen 30 Thle. Strontiumoxyd zu lösen. Es entsteht eine Schmelze, welche Sauerstoff absorbirt und dann Blei, Kupfer, Silber, Platin, Eisen, Antimon und Zinn aufzulösen vermag (51).

Strontian-Natron bildet eine ähnliche Schmelze, nur ist Natriumhydrat geringere Mengen von Strontiumoxyd zu lösen im Stande.

Strontiumsuperoxyd, SrO_2, ist nicht nach den zur Herstellung von Bariumsuperoxyd gebräuchlichen Methoden darstellbar. Ein Hydrat $SrO_2 + 8H_2O$ erhält man, wenn Strontianwasser mit einer wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt wird (52, 53). Bringt man dagegen wässrige Lösungen von Natriumsuperoxyd mit irgend einem Strontiumsalz zusammen, so erhält man ein Strontiumsuperoxyd, das 8, 10 oder 12 Mol. Krystallwasser enthält (54). Immer bildet es perlglänzende Schuppen, die bei 100° wasserfrei werden. SrO_2 ist ein weisses Pulver, welches bei Rothgluth nicht schmilzt, im Uebrigen die Eigenschaften des Bariumsuperoxyds theilt.

Sulfide.

Mit Schwefel vereinigt sich das Strontium in mehreren Verhältnissen.

Strontiummonosulfid, Einfach-Schwefelstrontium, SrS. Bildet sich aus metallischem Strontium und Schwefel und wird dargestellt wie die analoge Bariumverbindung durch Reduction des Sulfates mit Kohle oder aus kohlensaurem Strontium, indem über das glühende Salz Schwefelkohlenstoffdampf geleitet wird, der mit Wasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure vermischt ist. Man erhält das Sulfid als ein rein weisses Pulver, welches sich mit der Zeit gelblich färbt (55). Nach SCHOENE ist es nicht pyrophorisch (56), nach BECQUEREL, wenn aus reinem Carbonat dargestellt, schwach grünlich blau, bei Anwesenheit von Natrium oder Lithium leuchtend grün phosphorescirend (57).

Seine Lösung in Wasser lässt nicht Strontiumsulfid auskrystallisiren, sondern Strontiumhydrat, während Strontiumsulfhydrat in Lösung bleibt (58, 59).

Strontiummonosulfid nimmt beim Erhitzen mit Schwefel diesen nicht mehr auf, wohl aber beim Kochen der wässrigen Lösung mit Schwefel (56).

Strontiumsulfhydrat, $Sr(SH)_2$. Durch Sättigung von Strontianwasser mit Schwefelwasserstoff oder, wie oben angegeben, aus dem Sulfid erhalten. Bildet im Vacuum über Schwefelsäure grosse, gestreifte, anscheinend vierseitige Säulen, welche beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und beim weiteren Erhitzen unter Abgabe von Schwefelwasserstoff in Strontiummonosulfid umgewandelt werden (60). Beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht allmählich aller Schwefelwasserstoff, Strontiumhydrat zurücklassend (58, 59).

Strontiumtetrasulfid, SrS_4. Wird dargestellt durch Kochen von 100 Thln. Strontiummonosulfid mit 80 Thln. Schwefel (3 At.) und Wasser. Man erhält es als $SrS_4 + 6H_2O$ in Form eines bei 5—8° strahlig krystallinisch erstarrenden rothen, Syrups, wenn die Flüssigkeit

Digitized by Google

bei einer 16° nicht übersteigenden Temperatur im Vacuum verdunstet wird. Aus einer bei 20—25° verdunsteten Lösung entstehen hellgelbe Warzen der Zusammensetzung $SrS_4 + 2H_2O$ (56). Die wässrige Lösung oxydirt sich an der Luft erst zu Strontiumoxysulfid, dann unter Ausscheidung von Schwefel und kohlensaurem Strontium zu unterschwefligsaurem Strontium.

Strontiumpentasulfid, SrS_5. Entsteht beim Verdunsten einer in der Kälte mit Schwefel gesättigten Lösung des Tetrasulfids und bildet eine sehr hygroskopische, amorphe, hellgelbe Masse. Nach dem Trocknen bei 100° zeigt es sich, dass die Verbindung sich wieder in Tetrasulfid und Schwefel zerlegt hat, indem es gelingt, die 1 At. entsprechende Menge Schwefel durch Schwefelkohlenstoff auszuziehen (56).

Strontiumoxysulfid, $SrO \cdot SrS_4 \cdot 12H_2O$. Entsteht aus dem Strontiumtetrasulfid durch gemässigte Oxydation. Rubinrothe Rhomboëder alkalischer Reaction. Sie werden an der Luft weiter oxydirt und durch Säuren oder beim Kochen mit Wasser zersetzt (56).

Selenstrontium, SrSe. Entsteht aus selensaurem Strontium durch Einwirkung von Wasserstoff bei dunkler Rothgluth. Weisses, in Wasser wenig lösliches Pulver, welches keine Phosphorescenzerscheinung zeigt und an der Luft bald roth wird (61).

Mehrfach Selenstrontium. Aus mehrfach Selenkalium und Strontiumsalzen dargestellt. Fleischrother Niederschlag, der durch Säuren unter Abscheidung von Selen zersetzt wird.

Phosphorstrontium wird wie die entsprechende Baryumverbindung dargestellt und zeigt ähnliche Eigenschaften wie diese. Vergl. Bd. 2, pag. 144.

Sauerstoffhaltige Salze.

Chlorigsaures Strontium, $Sr(ClO_2)_2$. Aus Strontianwasser und chloriger Säure. Zerfliessliche, bei 208° in chlorsaures Strontium und Chlorstrontium sich umsetzende Krystallmasse (62).

Strontiumchlorat, chlorsaures Strontium, $Sr(ClO_3)_2$. Wird durch Auflösen von kohlensaurem Strontium in wässriger Chlorsäure gewonnen (63, 64) oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Strontianwasser oder in eine warme Suspension von Strontiumcarbonat. Bildet beim Umkrystallisiren bei Zimmertemperatur durchsichtige, rhombische Octaëder, welche frei von Krystallwasser und nicht zerfliesslich sind.

Es bildet leicht übersättigte Lösungen, aus denen das Salz in den verschiedensten Formen auskrystallisirt, so beim langsamen Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung auf 10° in kleinen, schiefwinkligen, scheinbar monosymmetrischen Blättchen und aus einer stark übersättigten Lösung in langen, rhombischen Prismen oder Blättchen. Ein wasserhaltiges Salz, $Sr(ClO_3)_2 + 3H_2O$ entsteht, wenn eine 59 proc. Lösung auf —40° abgekühlt wird. Die auskrystallisirenden Nadeln wachsen, in eine auf —20 bis —25° abgekühlte 64 proc. Lösung gebracht, zu vierseitigen, abgestumpften rhombischen Prismen an, welche bei Zimmertemperatur bald verwittern. Eine 64 proc. Lösung auf —95 bis —98° abgekühlt, lässt das Chlorat zu einer dünnen Gallerte erstarren.

Souchay (64) erhielt ein wasserhaltiges Salz, $Sr(ClO_3)_2 5H_2O$, in kleinen, körnigen, zerfliesslichen Krystallen.

Strontiumchlorat beginnt bei 290° Sauerstoff abzugeben, und schmilzt, sobald davon 10% entwichen sind. Ueber die Geschwindigkeit des Zerfalles vergl. Potilitzin (65). Auf glühende Kohle geworfen, verpufft es mit rother Flamme.

Strontiumperchlorat, überchlorsaures Strontium, $Sr \cdot (ClO_4)_2$. Aus Strontiumhydrat oder -carbonat und Ueberchlorsäure. Bildet eine an der Luft schnell zerfliessende, auch in Alkohol lösliche Krystallmasse (66).

Unterbromigsaures Strontium, $Sr(BrO)_2$. Aus Strontianwasser und Brom (Balard). Ist in Wasser leicht löslich.

Strontiumbromat, bromsaures Strontium, $Sr(BrO_3)_2 + H_2O$. Entsteht beim Lösen von Strontiumcarbonat in wässriger Bromsäure (68) oder beim Abdampfen einer Lösung von Brom in Strontianwasser, ist hierbei jedoch nicht

Digitized by Google

vollständig von dem mitgebildeten Bromid zu trennen (69). Monocline Säulen vom spec. Gew. 3·773; löslich in 3 Thln. Wasser. Verwittern nicht im Vacuum über Schwefelsäure, verlieren dagegen ihr Krystallwasser bei 120° vollständig. Das wasserfreie Salz beginnt Sauerstoff und Brom, ohne zu schmelzen, bei 240° abzugeben. Der Rückstand besteht aus Strontiumoxyd und Strontiumbromid in wechselnden Verhältnissen, je nach der angewandten Temperatur (70).

Strontiumjodat, jodsaures Strontium. Bildet sich beim Lösen von Jod in Strontianwasser oder von kohlensaurem Strontium in heisser wässriger Jodsäure oder beim Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von Chlorstrontium und jodsaurem Natron, wobei das Strontiumjodat meist zum Theil sogleich niederfällt.

$Sr(JO_3)_2 + 6H_2O$ entsteht, wenn die Fällung mit jodsaurem Natrium in der Kälte erfolgt. Kleine Octaëder (?), welche sich in 342 Thln. Wasser von 15° und in 110 Thln. kochenden Wassers lösen (71).

$Sr(JO_3)_2 + H_2O$ bildet sich bei der Fällung in der Wärme (71). Weisses Pulver oder mattweisse Nadeln. Krystallisirt auch aus der kalten salpetersauren Lösung mit diesem Gehalte an Wasser aus, und verliert dieses erst bei 180° (72). Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung zwischen 70 und 80° setzen sich kleine, durchscheinende, wasserfreie Krystalle ab (72). Löst sich in kalter Salzsäure unter Chlorentwicklung, giebt beim Glühen Jod und Sauerstoff ab, unter Bildung von überjodsaurem Strontium.

Strontiumperjodat, überjodsaures oder metahyperjodsaures Strontium, $Sr(JO_4)_2 + 6H_2O$. Wird erhalten beim Lösen von Strontiumcarbonat in überschüssiger Ueberjodsäure. Grosse milchweisse Krystalle (triclin?), die über Schwefelsäure ihr Wasser zum Theil, bei 100° vollständig verlieren. Löst sich in Wasser mit saurer Reaction, durch Ammoniak wieder fällbar. Zerfällt beim Erhitzen unter Explosion (73).

Basisches überjodsaures Strontium, dimesohyperjodsaures Strontium, $Sr(JO_3)_2$, SrO. Aus dem entsprechenden Natriumsalz in salpetersaurer Lösung und Strontianwasser. Weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $Sr(JO_3)_2$, $SrO + 3H_2O$ (74).

Zweibasisches überjodsaures Strontium, mesohyperjodsaures Strontium, $Sr(JO_3)_2$, 2SrO. Bildet einen voluminösen, beim Kochen mit Wasser krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher aus der Lösung von salpetersaurem Strontium mit dem entsprechenden Kaliumsalz gefällt wird.

Vierbasisches überjodsaures Strontium, orthohyperjodsaures Strontium. $Sr(JO_3)_2$, 4SrO. Entsteht beim Glühen von jodsaurem Strontium oder des basischen überjodsauren Salzes (71). Zersetzt sich beim Erhitzen in Wasserstoffstrome unter Feuererscheinung.

Strontiumsulfit, schwefligsaures Strontium, $SrSO_3$. Strontiumoxyd absorbirt bei 290° begierig Schwefeldioxyd, indem $SrSO_3$ entsteht (75). Es wird dargestellt durch Umsetzung des Strontiumchlorids mit schwefligsaurem Alkali. Krystallkörner, die sich an der Luft langsam zu Sulfat oxydiren (76), beim Glühen dieses und Sulfid liefern (77).

Strontiumsulfat, schwefelsaures Strontium, $SrSO_4$. Die natürlich vorkommende Verbindung führt den Namen Coelestin. Man stellt es dar aus Strontiumsalzen durch Fällen mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Alkalien. Es bildet einen sofort krystallinisch, zuweilen auch anfangs voluminös fallenden und später krystallinisch werdenden weissen Niederschlag.

Grössere Krystalle kann man erhalten beim Schmelzen von Kaliumsulfat mit überschüssigem Strontiumchlorid (78), oder durch Lösen von gefälltem Sulfat in concentrirter Schwefelsäure (Struve, Schultz) und beim 2—3 maligen Erhitzen desselben mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Lässt man hierbei jedes Mal langsam erkalten, so kann man Coelestinkrystalle von einigen Millimetern Länge erhalten (79).

Digitized by Google

Das specifische Gewicht des gefällten Sulfates ist 3·77, das des künstlichen und natürlichen Coelestins 3·96. Das Strontiumsulfat ist in Wasser fast unlöslich. 1 Liter Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 0·145 Grm. und bei Siedehitze 0·104 Grm. des Salzes (FRESENIUS). Noch weniger löslich ist es in Schwefelsäure oder sulfathaltigem Wasser, während andere Säuren und ihre Salzlösungen seine Löslichkeit erhöhen. Bei heftigem Glühen schmilzt es zu einer glasartigen Masse und wird alkalisch, indem es einen Theil seiner Schwefelsäure verliert.

Glühen mit Kohle, Eisen oder Zink (80) im Wasserstoffstrome oder feuchtem Kohlenoxydstrome (81) bewirkt die Reduction des Sulfates. Arsensäure (82) beim Erhitzen oder ein anhaltend bei Rothgluth über das Sulfat geleiteter Chlorwasserstoffstrom (83) treibt die Schwefelsäure aus. Ammoniumcarbonat- und Alkalibicarbonatlösung setzen das Strontiumsulfat schon in der Kälte um, dasselbe geschieht beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien oder beim Kochen mit denselben, selbst bei Gegenwart schwefelsaurer Alkalien.

Schwefelsaures Strontium-Kalium, $SrSO_4$, K_2SO_4. Bildet sich beim Verdunsten einer wässrigen Strontiumsulfatlösung, die einen Ueberschuss von Kaliumsulfat enthält als ein weisses Krystallpulver, das bei Rothgluth zu einer zähen Masse schmilzt (84).

Schwefelsaures Strontium-Ammonium. Ein in schwefelsaurem Ammonium unlösliches Krystallpulver (85).

Strontiumbisulfat, saures schwefelsaures Strontium, $SrH_2(SO_4)_2$ (86). Entsteht, wenn die Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure mit überschüssigem Strontiumsulfat digerirt wird, oder wenn darin noch schwefelsaures Kalium gelöst wird. Körnige Krystalle, die beim Erhitzen oder durch Behandeln mit Wasser zersetzt werden. Ein 1 Mol. H_2O enthaltendes Salz scheidet sich in kleinen, glänzenden Blättchen aus, wenn man die Lösung an feuchter Luft stehen lässt.

Strontiumthiosulfat, Strontiumhyposulfit, unterschwefligsaures Strontium, SrS_2O_3 (87, 88). Aus einer Strontiumsalzlösung und Natriumthiosulfat. Auf Zusatz von Alkohol oder beim Verdunsten der Lösung unterhalb 50° scheidet es sich mit 5 Mol. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln bezw. in sehr grossen, glänzenden, monoklinen Tafeln aus. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, verwittern schnell an der Luft, verlieren 4 Mol. H_2O bei 100° während das letzte über 200° bei gleichzeitiger, theilweiser Zersetzung des Salzes erst vollständig entweicht (88). Die oberhalb 50° verdampfte Lösung liefert ein Salz in kleinen, prismatischen Krystallen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten (87).

Strontiumdithionat, unterschwefelsaures Strontium, $SrS_2O_6 + 4H_2O$. Wie das Barytsalz erhalten. Hexagonale, sechsseitige, luftbeständige Tafeln vom spec. Gew. 2·373; drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; ihre Lösung aber ist optisch inaktiv (89). Löst sich in 4·5 Thln. Wasser von 16° und 1·5 Thln. kochenden Wassers, unlöslich in Alkohol; schmeckt bitter (90).

Strontiumtetrathionat, tetrathionsaures Strontium, $SrS_4O_6 + 6H_2O$. Durch Eintragen von Jod in eine Lösung von unterschwefligsaurem Strontium und Fällen mit Alkohol erhalten. Beim Verdunsten der concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich nur ein Theil des Salzes in dünnen Prismen aus, der andere zersetzt sich (91).

Strontiumselenit, selenigsaures Strontium, $2SrSeO_3 + 7H_2O$. Entsteht durch Fällung von Chlorstrontium mit selenigsaurem Alkali. Luftbeständiger, krystallinischer Niederschlag, der über Schwefelsäurewasser frei wird, beim Erhitzen zu einer weissen, porcellanartigen Masse schmilzt. Wird leicht zu Selenid reducirt.

Strontiumbiselenit, saures selenigsaures Strontium, $SrH_2(SeO_3)_2$. 1 Mol. Strontiumcarbonat wird in 2 Mol. seleniger Säure gelöst. Die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstete Lösung scheidet kleine Krystalle aus, während bei 50—60° lange, glänzende, durchscheinende, monokline Säulen entstehen, die luftbeständig und leicht löslich sind (NILSON).

Strontiumhyponitrit, untersalpetrigsaures Strontium, $Sr(NO)_2 + 5H_2O$. Erhalten durch Zersetzung von rohem, untersalpetrigsaurem Silber mit Chlorstrontium, bei Gegen-

Digitized by Google

wart von wenig Salpetersäure und Zusatz von Ammoniak. Kleine Krystalle, die erst bei 100° ihr Krystallwasser unter äusserst geringer Zersetzung verlieren. Mit 30 proc. Essigsäure entsteht das Doppelsalz, $Sr(NO)_2 \cdot Sr(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2C_2H_4O_2 \cdot 3H_2O$. Feine, weisse, in Wasser lösliche Nadeln (92).

Strontiumnitrit, salpetrigsaures Strontium, $Sr(NO_2)_2$. Man verfährt wie bei der Darstellung des Bariumnitrits. Vergl. Bd. 2, pag. 147 (93, 94). Ganz frei von Nitrat erhält man es durch Umsetzung des Strontiumchlorids mit salpetrigsaurem Silber (95). Feine, seideglänzende Nadeln, welche sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bei 90° setzen sich luftbeständige Octaëder ab, welche in absolutem sehr wenig, in 90 proc. Alkohol ziemlich leicht löslich sind (94).

Strontiumnitrat, salpetersaures Strontium, $Sr(NO_3)_2$. Aus kohlensaurem Strontium und Salpetersäure. Aus heisser Lösung krystallisirt es wasserfrei in Octaëdern vom spec. Gew. 2·962 auf Wasser von 3·9° (SCHROEDER), 2·98 auf Wasser von 16° bezogen (FAVRE und VALSON). In 100 Thln. Wasser löst es sich nach MULDER in folgenden Verhältnissen.

bei	5°	10°	20°	30°	31·3°	40°	50°
Thle. $Sr(NO_3)_2$	47·3	54·9	70·8	87·6	90·0	91·3	92·6
bei	60°	70°	80°	90°	100°	105°	107·9°
Thle $Sr(NO_3)_2$	94·0	95·6	97·2	99	101·1	102·3	102·9

Die specifischen Gewichte (96) der Lösungen bei 19·5° sind bei einem Gehalte von

1%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40% $Sr(NO_3)_2$
1·009	1·041	1·085	1·131	1·181	1·235	1·292	1·354	1·422

Löst sich in 8500 Thln. absolutem Alkohol oder in 60000 Thln. eines Gemisches gleicher Volumina Alkohol und Aether (97). Ueberschichtet man eine kalte Lösung des salpetersauren Strontiums mit Alkohol, so krystallisirt es daraus mit 4 Mol. Wasser in grossen, wasserhellen Blättern aus, welche dem monoklinen System angehören. Spec. Gew. 2·249 bei 15·5° (FAVRE und VALSON). Sie verwittern sehr schnell an der Luft und werden bei 100° wasserfrei. Die 4 Mol. H_2O sind alle mit gleicher Festigkeit an das Molekül des Strontiumnitrats gebunden (98). Das wasserfreie Salz schmilzt bei starkem Erhitzen unter Zersetzung, wobei es erst in Nitrit dann in Oxyd übergeht. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es schwach. Verwendung findet es in der Feuerwerkerei zu Rothfeuer.

Salpetersaures Strontium-Natrium, MULDER, Scheikund. Verhand. 1864, pag. 164.

Strontiumhypophosphit, unterphosphorigsaures Strontium, $Sr(H_2PO_2)_2$. Aus kohlensaurem Strontium und der Säure oder durch Kochen von Strontiumwasser mit Phosphor. Luftbeständige Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen, beim Erhitzen sich zersetzen gemäss der Gleichung

$$7Sr(H_2PO_2)_2 = Sr(PO_3)_2 + 3Sr_2P_2O_7 + 6PH_3 + 4H_2 + H_2O \quad (99, 100).$$

Strontiumphosphit, phosphorigsaures Strontium, $2SrHPO_3 + 3H_2O$. Wird erhalten, wenn ein Gemisch von Phosphortrichlorid und einer wässrigen Chlorstrontiumlösung mit Ammoniak neutralisirt wird. Krystallinischer Niederschlag, der sich beim Glühen zersetzt (RAMMELSBERG). Beim Erhitzen seiner Lösung fällt ein perlglänzendes, basisches Salz aus, während ein saures sehr leicht lösliches in Lösung bleibt (DULONG).

Strontiumorthophosphat, tertiäres orthophosphorsaures Strontium, $Sr_3(PO_4)_2$. Aus ammoniakalischem Chlorstrontium und secundärem phosphorsaurem Natrium. Die Lösung in Phosphorsäure scheidet beim Erwärmen ein unlösliches Salz ab (ERLENMEYER).

Secundäres Strontiumorthophosphat, $SrHPO_4$. Durch Fällung von Strontiumsalzen vermittelst secundären Natriumphosphats erhalten (67). Weisses, in Wasser unlösliches

Digitized by Google

Pulver, löslich in Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure, ebenso in Salmiak, salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammonium, hieraus durch Ammoniak wieder vollständig fällbar.

Strontiumphosphat - Strontiumchlorid, $3[Sr_3(PO_4)_2] + SrCl_2$ (DEVILLE und CARON).

Strontiumpyrophosphat, pyrophosphorsaures Strontium, $Sr_2P_2O_7 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen des secundären phosphorsauren Strontiums oder beim Fällen von salpetersaurem Strontium mit pyrophosphorsaurem Natrium. Kleine Krystalle, die etwas in Wasser, leichter in Salz- oder Salpetersäure, nicht in Essigsäure löslich sind (102). Orthorhombische Prismen (103).

Strontiummetaphosphat, metaphosphorsaures Strontium, $Sr(PO_3)_2$. Weisses, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, das wie das entsprechende Bariumsalz gebildet wird (101). Die beiden anderen vom Barium bekannten Metaphosphate sind nicht darstellbar.

Orthophosphorsaures Strontium-Kalium, $SrKPO_4$. Krystallpulver, durch Glühen von pyrophosphorsaurem Strontium mit kohlensaurem Kali erhalten (103, 104).

Orthophosphorsaures Strontium-Natrium, $Sr \cdot NaPO_4$, weisses Krystallpulver (103, 104).

Pyrophosphorsaures Strontium-Kalium, $SrK_2P_2O_7$. Hexagonale Blättchen, unlöslich in Wasser. Durch Schmelzen von Kaliummeta- oder -pyrophosphat, Strontiumoxyd und Chlorkalium dargestellt (103).

Pyrophosphorsaures Strontium-Natrium. Amorpher, in Wasser etwas löslicher Niederschlag. Durch Eintragen von Chlorstrontium in eine kochende Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium erhalten (105).

Trimetaphosphorsaures Strontium-Natrium, $SrNa(PO_3)_3 + 3H_2O$. Dünne, schiefe Säulen, welche beim Verdunsten einer concentrirten Lösung von 3 Thln. trimetaphosphorsaurem Natrium und 1 Thl. Strontiumchlorid unterhalb 25° entstehen (LINDBOM).

Strontiumarsenit, arsenigsaures Strontium, $Sr(AsO_2)_2 + 4H_2O$. Durch Wechselzersetzung von Strontiumsalz und arsenigsaurem Ammonium erhalten. Ziemlich leicht lösliches Krystallpulver.

Strontiumarseniat, tertiäres, arsensaures Strontium, $Sr_3(AsO_4)_2$. Lange, durchsichtige, orthorhombische Prismen (106).

Secundäres arsensaures Strontium, $2SrHAsO_4 + 3H_2O$.

Strontiumpyroarseniat, pyroarsensaures Strontium, $Sr_2As_2O_7$. Entsteht beim Eintragen von Strontiumoxyd in geschmolzenes Kaliummetaarseniat. Beim Ausziehen mit wasserfreiem Glycerin, Entfernung desselben mit absolutem Alkohol hinterbleibt es als eine in orthorhombischen Prismen krystallisirte Verbindung (106).

Arsensaures Strontium-Natrium, $SrNaAsO_4$. Aus Strontiumoxyd und Natriumpyroarseniat beim Zusammenschmelzen. Zu dentritischen sechsstrahligen Sternen gruppirte Nadeln.

Strontiumantimoniat, antimonsaures Strontium, $Sr(SbO_3)_2 + 6H_2O$. Aus Ch orstrontium und antimonsaurem Kalium erhalten.

Strontiumborat, borsaures Strontium, SrB_4O_7. Entsteht beim Fällen einer Strontiumchloridlösung durch borsaures Natrium, als weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° noch 4 Mol. H_2O enthält (108). Wasserfrei krystallisirt es aus geschmolzenem Chlorkaliumnatrium in langen, dünnen Nadeln, die in kalter Salpetersäure löslich sind (107).

ROSE erwähnt ein Borat, das, bei 110° getrocknet, die Zusammensetzung $3SrO \cdot 5B_2O_3 + 7H_2O$ besitzt (109).

Durch sehr starkes Erhitzen von gleichen Molekülen Borsäure und Strontiumoxyd im Kohlentiegel sind folgende Verbindungen erhalten worden (107).

$Sr_3B_4O_9 = 3SrO \cdot B_2O_3$. Platte, kleine Säulen.

$SrB_2O_4 = SrO \cdot B_2O_3$. Dicke, gestreifte Krystalle. Erhalten, wenn Chlorkaliumnatrium und Chlorstrontium der Schmelze hinzugesetzt sind.

Digitized by Google

SrB_6O_{10}. Dicke, gestreifte, vierseitige, zugespitzte Säulen. Wenn statt des Strontiumchlorids Strontiumoxyd hinzugesetzt ist.

Strontiumcarbonat, kohlensaures Strotium, $SrCO_3$. Findet sich in der Natur als Strontianit. Technische Gewinnung aus dem Coelestin, siehe oben. Bildet ein weisses Krystallpulver vom spec. Gew. 3·62, welches, wenn es durch kohlensaures Ammonium gefällt Ist, die Form des Aragonits zeigt. Von grösseren Dimensionen, in kurzen rhombischen Prismen, der charakteristischen Form des Strontianits, lässt es sich erhalten, wenn man das gefällte kohlensaure Strontium 4—5 Mal mit Ammoniumchlorid oder -Nitrat auf 150—180°, oder eine verdünnte Strontiumsalzlösung mit Harnstoff auf 140° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt (110). $CO(NH_2)_2 + SrCl_2 + 2H_2O = SrCO_3 + 2NH_4Cl$. 1 Liter Wasser löst 0·0554 Grm. $SrCO_3$. Ammoniakhaltiges Wasser verringert, Salmiakammonium-nitrat- oder kohlensäurehaltiges Wasser vermehrt die Löslichkeit. Kochen mit Salmiaklösung führt es in das Chlorid über. Das kohlensaure Strontium verliert seine Kohlensäure bei 1100° nur langsam (111), schneller und vollständig bei mässiger Weissgluth, (40·112) oder bei schwächerem Glühen im Wasserdampfstrom (GAY-LUSSAC und THENARD). (41).

Kohlensaures Strontium-Natrium. Durch Zusammenschmelzen der beiden Componenten erhalten. Steinige Masse, welche selbst bei Weissgluth keine Kohlensäure verliert (113).

Kieselfluorstrontium, $SrSiFl_6 + 2H_2O$. Aus kohlensaurem Strontium und Kieselflussäure. Kurze, vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung (BERZELIUS) oder monokline Krystalle vom spec. Gew. 2·999. Verliert sein Krystallwasser bei gelindem Erhitzen. 1 Thl. löst sich in 31·06 Thln. Wasser von 15° und 1529 Thln. 50 Vol.-$\frac{8}{0}$ Alkohol von 15° (126).

Strontiummanganit, $MnO_2 \cdot SrO$, und Strontiumdimanganit, $2MnO_2 \cdot SrO$, erhält man beim Erhitzen eines Gemisches von Strontiumchlorid, Strontiumoxyd und Manganchlorür; ersteres bei hoher oder ganz gelinder, letzteres bei mittlerer Temperatur (114).

Strontiumplumbat, bleisaures Strontium, Sr_2PbO_4. Entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. Strontiumhydrat und 1 Mol. Bleioxyd im offenen Tiegel. Dunkelbraunes Pulver, in Wasser völlig unlöslich. Die wässrige Suspension zersetzt sich allmählich durch die Kohlensäure der Luft. In trockner, kohlensäurefreier Luft beständig. Verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzen es in Bleisuperoxyd und das betreffende Strontiumsalz. Salzsäure entwickelt Chlor, conc. Schwefelsäure Sauerstoff. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unter Druck entsteht Strontiumhydrat und Bleisuperoxyd (115).

Strontiumchromat, chromsaures Strontium, $SrCrO_4$. Gelber, leicht löslicher Niederschlag.

Strontiumbichromat, $SrCr_2O_7 + 3H_2O$. Aus dem Monochromat und Chromsäure erhalten. Grosse, schief rhombische Krystalle, in Wasser leicht löslich. (BAHR).

Strontiummolybdat, molybdänsaures Strontium, $SrMoO_4$. Gut ausgebildete quadratische Pyramiden (116).

Analytisches Verhalten der Strontiumverbindungen. Die flüchtigen Strontiumverbindungen verleihen der nicht leuchtenden Flamme eine schön rothe Färbung. In dem Spectrum treten namentlich zwei rothe, eine orange und eine blaue Linie stark hervor. Vom Chlorid sind noch $\frac{6}{100000}$ Milligrm. spectralanalytisch nachweisbar.

Reactionen der Lösungen. Wässrige Lösungen von Strontiumverbindungen zeigen gegen Aetzakalien, Ammoniak, kohlensaure, phosphorsaure, arsensaure, borsaure und oxalsaure Alkalien dasselbe Verhalten wie die des Bariums, ebenso gegen Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

Digitized by Google

Verdünnte Schwefelsäure fällt in der Kälte einen voluminösen, bald feinkörnig werdenden Niederschlag, der bei sehr starker Verdünnung erst nach einiger Zeit erscheint. Merklich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kaliumdichromat fällt Strontiumsalze nicht, neutrales nur concentrirte Lösungen oder auch verdünnte, neutrale oder ammoniakalische Lösungen der Chloride, wenn dieselben auf 70° erwärmt und mit $\frac{1}{4}$ Volumen Alkohol versetzt sind. So neben Kalk nachweisbar (117).

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Strontiumsalzlösungen nicht, auch nicht auf Zusatz von Alkohol.

Zur Unterscheidung der Strontium- von den Barium- und Calciumverbindungen vergl. Bd. II., pag. 150. Zur Methode der Untersuchung mittelst gesättigter Gipslösung ist zu bemerken, dass die Anwesenheit von Kalksalzen die Fällung von Strontium selbst bei langem Sieden verhindern kann (118).

Zu mikrochemischen Reactionen eignen sich die Sulfate und Oxalate. Setzt man zu einer siedend heissen salzsauren Lösung verdünnte Schwefelsäure, so fallen Strontium- und Bariumsulfat in gut charakterisirten Krystallen aus (119), die noch besser unterscheidbar werden, wenn man sie aus heisser, concentrirter Schwefelsäure umkrystallisirt. Das Strontiumsulfat bildet dann Rauten und Kreuze, die viermal so gross sind als die Kryställchen des Bariums. Grenze der Reaction 0·0002 Milligrm. Sr. Bei Gegenwart von Eisenchlorid wird die Fällung verzögert. Nach dem Abdampfen scheiden sich Stäbchen, abgerundete Würfel, selbst Kugeln aus, Barium kommt später in Rautenform (120). Die Oxalate sind zu unterscheiden bei Gegenwart von Zinnchlorid. Strontiumoxalat scheidet sich zuerst in tetragonalen, schwach polarisirenden Pyramiden ab, bei allmählicher Neutralisation der freien Salzsäure folgt Barium in sechsstrahligen Sternen, zuletzt Calcium in unansehnlichen quadratischen Täfelchen oder Körnern (120).

Quantitative Bestimmung und Trennung des Strontiums. Die quantitative Bestimmung des Strontiums erfolgt gewichtsanalytisch durch das Sulfat. Die säurefreie Lösung des Strontiumsalzes wird nach Zusatz des gleichen Volumen Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss gefällt.

Eine volumetrische Bestimmung ist von Knoepfler (121) angegeben.

Zur Trennung des Strontiums von Calcium bedient man sich der salpetersauren Salze, von denen das des Calciums in absolutem Alkohol löslich ist. Besser wendet man Alkoholäther (1:1) an. Eine hierauf beruhende neuere Vorschrift ist von Kupfferschläger (122) veröffentlicht.

Bogomoletz empfiehlt die Methode von Sidersky (123). Aus den neutralen Lösungen werden gleichzeitig Strontium und Calcium durch ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammonium [1 Liter Lösung enthält 200 Grm. $(NH_4)_2SO_4$ und 30 Grm. $(NH_4)_2C_2O_4$] gefällt. Die Fällung muss in der Siedehitze erfolgen, weil nur dann schwefelsaures Strontium und oxalsaures Calcium entsteht, deren Trennung durch Lösung des letzteren in Salzsäure bewirkt werden kann (124).

Zur quantitativen Trennung von Strontium und Barium sind namentlich drei Verfahren in Anwendung gekommen.

1. Trennung, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfate zu kohlensauren Alkalien beruht.
2. Trennung durch Kieselfluorwasserstoffsäure.
3. Trennung durch chromsaures Alkali.

Digitized by Google

Das erste beruht auf der Beobachtung ROSE's, dass Strontiumsulfat durch Kochen mit der Lösung eines Gemenges von 2 Thln. Kaliumcarbonat und 1 Thl. Kaliumsulfat vollständig in Carbonat übergeführt wird, während Bariumsulfat, ebenso behandelt, seine Schwefelsäure nicht austauscht. Dieses verschiedene Verhalten beider Sulfate würde zu einer quantitativen Trennungsmethode führen, wenn sie es auch zeigten, sobald beide als Gemenge vorliegen. Dem ist aber nicht so. Waltet nämlich in einer solchen Lösung Bariumsulfat vor, so bleibt Strontiumsulfat zum Theil unzersetzt, während beim Ueberwiegen von schwefelsaurem Strontium auch schwefelsaures Barium in Carbonat umgewandelt wird (125).

Die Trennung von Barium und Strontium mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Zusatz von $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol der zu fällenden Flüssigkeit leidet an dem Nachtheil, dass mit gefälltes Kieselfluorstrontium sich mit Alkohol nicht auswaschen lässt. Etwas zuverlässiger ist das Resultat, welches man erzielt, wenn man nach 6 maligen Dekantiren mit verdünntem Alkohol (1:1) den Niederschlag mit Wasser dekantirt und endlich auf dem Filter wäscht; letzteres für sich allein aufgefangen, nochmals nach dem Eindampfen in der gewöhnlichen Weise mit einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure fällt und mit Alkohol wäscht (126).

Eine noch vollkommenere Trennung erzielt man durch die kombinirten Methoden der Fällung durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Das Barium wird aus der wässrigen Lösung ohne Zusatz von Alkohol mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen. Filtrat mit Waschwasser wird gemessen und die 5—6 fache Menge der zur Fällung des in Lösung gebliebenen Kieselfluorbariums nothwendigen Schwefelsäure als Halbnormalschwefelsäure hinzugesetzt, indem man das Löslichkeitsverhältniss des Kieselfluorbariums in Wasser »1 Grm. in 3000 Cbcm.« zu Grunde legt.

Der erhaltene geringe Niederschlag, welcher den Rest des Bariums und etwas Strontium enthält, wird mit kohlensaurem Natrium geschmolzen, und die entstandenen Carbonate mit ammonhaltigem Wasser gewaschen. Dieselben werden in Chloride übergeführt und nun in gewöhnlicher Weise mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol gefällt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Diese einfache Art der Fällung kann ohne Gefahr geschehen, weil ihre Unsicherheit sich nur auf einen geringen Theil der Basen erstreckt.

Bei Fällung in wässriger Lösung darf das Volumen nicht mehr als 150 Cbcm. betragen auf 1 Grm. Strontium berechnet und unter der Annahme, dass das Basengemenge nur Strontium enthalte. Freie Säuren müssen stets von dem Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure entfernt werden (126).

Bei der Prüfung der Trennungsmethode vermittelst neutralen chromsauren Ammoniums fand FRESENIUS (127), dass durch einmalige Fällung eine vollständige Trennung nicht erzielt wird. Beim Niederschlag ist etwas Strontium, und chromsaures Barium ist nur dann in essigsäurehaltigem Wasser vollkommen unlöslich, wenn soviel neutrales chromsaures Ammonium angewandt ist, dass die Flüssigkeit nur essigsaures und zweifach chromsaures Ammonium enthält.

CARNOT (128) schlägt vor die Vanadinsäure als Trennungsmittel von Barium und Strontium zu verwenden. Ersteres giebt ein schwer lösliches, letzteres ein leicht lösliches Salz. H. BUNZEL.

Digitized by Google

Sulfonsäuren*) (Sulfosäuren). Die unter diesem Namen begriffenen Verbindungen sind Derivate der Schwefelsäure, entstanden durch Ersatz der einen Hydroxylgruppe durch ein organisches Radical, oder was dasselbe ist, Abkömmlinge der unsymmetrischen schwefligen Säure, die das Wasserstoffatom am Schwefel gegen ein organisches Radical ausgetauscht hat (1).

Dementsprechend giebt es zwei Bildungsweisen derselben, die von recht allgemeiner Bedeutung sind:

Einwirkung von rauchender oder concentrirter Schwefelsäure oder von gasförmigem Anhydrid, nöthigenfalls unter Zufuhr von Wärme (MITSCHERLICH, POGG. Ann. 31, 183, 634), besonders geeignet zur Darstellung aromatischer Sulfonsäuren, weniger für Derivate der aliphatischen Reihe, z. B.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot HSO_3 + H_2O.$$
$$NO_2C_6H_5 + SO_3 = NO_2C_6H_4 \cdot HSO_3.$$

In demselben Sinne wirkt auch Chlorsulfonsäure, $Cl \cdot SO_2OH$ (LIMPRICHT, Ber. 18, pag. 2173, vergl. auch KNAPP, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 41. ARMSTRONG, Ber. 4, pag. 356; 5, pag. 203 u. s. w., ferner HERRMANN und KÖCHLIN, Ber. 15, pag. 1116.)

Die Sulfonsäuren der fetten Kohlenwasserstoffe erhält man als Ester durch Einwirkung von Silbersulfat auf Alkyljodide (GRAEBE, Ann. 146, pag. 37), z. B.

$$AgSO_2OAg + 2CH_3J = 2AgJ + CH_3 \cdot SO_2OCH_3.$$

Die Salze aliphatischer Sulfonsäuren erhält man dagegen durch Erhitzen von Alkyljodiden mit wässrigen, concentrirten, schwefligsauren Alkalien (STRECKER, Ann. 148, pag. 90).

$$KSO_2OK + C_2H_5J = KJ + C_2H_5SO_2OK.$$

Ferner seien noch einige andere Bildungsweisen von Sulfonsäuren erwähnt:

Durch Oxydation von Mercaptanen und Thiophenolen durch Salpetersäure (MUSPRATT Ann. 65, pag. 258 z. B.

$$C_6H_5 \cdot SH + O_3 = C_6H_5SO_3H.$$

Oxydation von Sulfiden und Rhodaniden (bei aliphatischen Derivaten) mittelst Salpetersäure: letztere wirkt weiter selbst im concentrirten Zustande und bei

*) 1) O. MITSCHERLICH, POGG. Ann. 31, pag. 283 u. 634; KOLBE, Ann. 100, pag. 129. 2) Vergl. auch MERCAPTANE, Bd. 7, pag. 135. 3) KOLBE, Ann. 54, pag. 174. 4) MUSSPRATT, Ann. 65, pag. 261. 5) MUSSPRATT, Journ. 1850, pag. 453. 6) COLLMANN, Ann. 148, pag. 105. 7) GOWAN, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 30, pag. 281. 8) NITHACK, Ann. 218, pag. 284. 9) CARIUS, Ann. 114, pag. 142. 10) KOLBE, Ann. 54, pag. 168. 11) KOLBE, Ann. 54, pag. 168. 12) STRECKER, Ann. 148, pag. 92. 13) GOWAN, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 30, pag. 399. 14) GOWAN, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 30, pag. 301. 15) KOLBE, Ann. 54, pag. 157. 16) GOWAN, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 30, pag. 284. 17) GOWAN, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 30, pag. 285. 18) CARIUS, Ann. 113, pag. 36. 19) GOWAN, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 30, pag. 287. 20) BERZELIUS u. MARCET, GILBERT's Ann. 48, pag. 161; KOLBE, Ann. 54, pag. 148. 21) LÖW, Zeitschr. 1689, pag. 82. 22) LÖW, Zeitschr. 1689, pag. 83. 23) Ber. 19, Ref., pag. 487. 24) LÖWIG, WEIDMANN, P. 49, pag. 329; KOPP, Ann. 35, pag. 346. 25) MUSSPRATT, Ann. 65, pag. 258. 26) MUSSPRATT, Ann. 76, pag. 289. 27) STRECKER, Ann. 148, pag. 90; GRAEBE, Ann. 146, pag. 37. 28) SPRING u. WINSSINGER, Ber. 15, pag. 445. 29) CARIUS, Jahresb. 1870, pag. 726 u. 728. 30) GERHARDT u. CHANCEL, Jahresb. 1852, pag. 434. 31) SPRING u. WINSSINGER, Ber. 15, pag. 447. 32) JAMES, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 26, pag. 384. 33) BUNTE, Ann. 170, pag. 317; KIND, Zeitschr. 1869, pag. 165; STÄDEL, Zeitschr. 1868, pag. 272. 34) JAMES, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 20, pag. 353. 35) JAMES, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 26, pag. 382; R. HÜBNER, Ann. 223, pag. 213. 36) PURGOLD, Ber. 6, pag. 502. 37) KOLBE.

Digitized by Google

Siedehitze nicht auf die Sulfonsäuren ein (MUSPRATT, Ann. 65, pag. 258; ders., Jahresber. 1850, pag. 453).

Die aromatischen Sulfonsäuren entstehen überaus leicht nach den oben erwähnten Methoden, seltener finden die folgenden Anwendung:

Diazoderivate bilden mit schwefliger Säure Sulfonsäuren (WIESINGER und HÜBNER, Ber. 10, pag. 1715), z. B.

$$CH_3-C_6H_4-N:NCl+SO_2+H_2O=CH_3-C_6H_4-HSO_3+HCl+N_2.$$

Der Eintritt von SO_3 in aliphatische Seitenketten aromatischer Verbindungen gelingt dagegen nur mit Alkalisulfit (PECHMANN, Ber. 6, pag. 534), z. B.

$$C_6H_5CH_2Cl+K_2SO_3=C_6H_5CH_2-SO_3K+KCl.$$

Im Kern substituirte aromatische Körper verhalten sich genau wie die Kohlenwasserstoffe; unter gewöhnlichem Druck lassen sich so höchstens 2 Sulfonreste einführen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid im Rohr entstehen aber wie mit Chlorsulfonsäure Trisulfonsäuren.

Die Sulfonsäuren der Methan- und Benzolreihe verhalten sich durchaus analog: Sie sind leicht lösliche Körper, deren Salze auch meist leicht löslich sind. Säuren und Salze sind ziemlich beständig. Bei der trockenen Destillation zerfallen viele in SO_3 und Kohlenwasserstoffe analog den Carbonsäuren.

Durch überhitzten Wasserdampf wird die Sulfongruppe als H_2SO_4 abgespalten (Ber. 19, pag. 92), ebenfalls wird dieselbe beim Erhitzen mit concentrirter HCl und H_3PO_4 eliminirt (Ber. 16, pag. 1468).

Beim Behandeln von Salzen der Sulfonsäuren mit PCl_5 resultiren Chloride, z. B. CH_3SO_2Cl (OTTO, Zeitschr. 1866; pag. 106. GERHARDT, Journ. 1852, pag. 439); diese geben mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat Amide, z. B. $CH_3SO_2NH_2$ (GERHARDT, Journ. 1852, pag. 434); mit Alkoholen Säureester, z. B. $CH_3SO_3C_2H_5$ (OTTO, Ber. 9, pag. 1639); mit Alkalihydrosulfiden: Alkalisalze von Thiosulfonsäuren (s. d.); analog den Amiden entstehen Anilide, Hydrazide und andere substituirte Ammoniakabkömmlinge. Bei gemässigter Reduction der Chloride entstehen Sulfinsäuren, z. B.:

Ann. 122, pag. 38. 38) JAMES, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 26, pag. 383. 39) SPRING u. WINSSINGER, Ber. 16, pag. 327. 40) CLAUS. Ber. 5, pag. 660; 9, pag. 533. 41) GRABOWSKI, Ann. 175, pag. 344; MYLIUS, Ber. 5, pag. 978; PAULY, Ber. 10, pag. 942. 42) ERDMANN u. GERATHEWOHL, Journ. pr. Chem. 34, pag. 447. 43) MEDLOCK, Ann. 69, pag. 224. 44) PELOUZE u. CAHOURS, Ann. 127, pag. 192. 45) LUKASCHEWICZ, Zeitschr. 1868, pag. 641. 46) LÖWIG u. WEIDMANN, Ann. 45, pag. 343; KOPP, ebendas; LUKASCHEWICZ, Zeitschr. 1868, pag. 641. 47) RAD, Ann. 161, pag. 128. 48) STRECKER, Ann. 128, pag. 290. 49) BUCKTON u. HOFFMANN, Ann. 100, pag. 133. 50) RATHKE, Ann. 161, pag. 153. 51) BUCKTON u. HOFFMANN, Ann. 100, pag. 148. 52) BUFF, Ann. 100, pag. 232. 53) HUSEMANN, Ann. 126, pag. 272. 54) GUARESCHI, Jahresb. 1862, pag. 425. 55) BENDER, Ann. 148, pag. 99. 56) KÖNIGS, Ber. 7, pag. 1163. 57) GUARESCHI, Gazz. 9, pag. 75; Ann. 222, pag. 302. 58) BUCKTON u. HOFFMANN, Ann. 100, pag. 153. 59) BAUMSTARK, Ann. 140, pag. 83. 60) THEILKUHL, Ann. 147, pag. 134. 61) RATHKE, Ann. 167, pag. 219. 62) SCHÄUFFELEN, Ann. 148, pag. 117. 63) s. u. d. 64) M. MÜLLER, Ber. 6, pag. 1031. 65) JAZUKOWITSCH, Zeitschr. 1871, pag. 235. 66) MÜLLER, Ber. 6, pag. 1032, 67) ALBRECHT, Ann. 161, pag. 139. 67a) ALBRECHT, Ann. 161, pag. 134. 68) ALBRECHT, Ann. 161, pag. 146. 69) ALBRECHT, Ann. 161, pag. 127. 70) MAGNUS, Ann. 32, pag. 251. 71) MAGNUS, Ann. 6, pag. 163. 72) ERLENMAYER u. DARMSTÄDTER, Zeitschr. 1868, pag. 342. 73) CARIUS, Ann. 124, pag. 260. 74) JAMES, Soc. 43, pag. 43. 75) R. HÜBNER, Ann. 213, pag. 211; vergl. LIEBIG, Ann. 13, pag. 32; STEMPNEWSKY, Journ. russ. chem. Ges. 14, pag. 96. 76) MEWES,

Digitized by Google

$$C_6H_5SO_2Cl + H_2 = C_6H_5SO_2H + HCl;$$

mit Zink und H_2SO_4 werden Mercaptane gebildet (VOGT, Ann. 119, pag. 142), z. B.

$$C_6H_5SO_2Cl + 3H_2 = C_6H_5SH + HCl + 2H_2O.$$

In der Kalischmelze bilden die aromatischen Sulfonsäuren Phenole, z. B.

$$C_6H_5SO_3H + KOH = C_6H_5OH + KHSO_3.$$

Bei der trockenen Destillation mit KCN oder trocknem gelben Blutlaugensalz entstehen Nitrile,

$$C_6H_5SO_3H + KCN = C_6H_5CN + KHSO_3.$$

Durch Einwirken von Natriumamid auf benzolsulfonsaure Salze entstehen Amidoverbindungen (Ber. 21, pag. 903), z. B.

$$C_6H_5SO_3Na + Na_2NH_2 = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3.$$

Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln geben die Ester der Thiosulfonsäuren ebenfalls Mercaptane resp. Disulfide, die umgekehrt mit Salpetersäure mässig oxydirt Thiosulfonsäuren bilden.

$$C_6H_5SO_2SCH_3 + 2H_2 = C_6H_5S_2H_3C + 2H_2O.$$
$$C_6H_5SO_2SCH_3 + 3H_2 = C_6H_5SH + CH_3SH + 2H_2O.$$

Ueber Sulfinsäuren siehe Artikel »Mercaptane« (dieses Handwörterbuch, Bd. 7).

Sulfonsäuren der aliphatischen Reihe (2). Beschrieben sind sämmtliche bemerkenswerthen Sulfonsäuren, ausgenommen solche, die schon in Specialartikeln behandelt worden.

Snlfonsäuren der Kohlenwasserstoffe und ihrer Halogenderivate.

Methansulfonsäure, Methylsulfonsäure, $CH_3 \cdot SO_3H$. Bildung: Beim Behandeln von Trichlormethansulfonsäure und Natriumamalgam (3). Bei Einwirkung concentrirter HNO_3 auf Methylrhodanid (4) oder Methyldisulfid (5). Beim Erhitzen von Methyljodid mit Na_2SO_3 auf 120° als Doppelsalz $4CH_3 \cdot SO_3Na$, NaJ (6).

Syrup, oberhalb 130° zersetzt. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol.

$NH_4 \cdot Ac$. Blättchen, sehr leicht in Wasser löslich, sehr schwer in Alkohol (7). $Li \cdot Ac + H_2O$, Säulen (8). KAc (bei 100°) (3). $CH_3SO_3K + Ac$. Prismen (3). $AgAc_2 + 10H_2O$.

Ann. 143, pag. 196. 77) CLÄSSON, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 19, pag. 254. 78) REGNAULT, Ann. 25, pag 33. 79) ENGELCKE, Ann. 218, pag. 271. 80) PURGOLD, Ber. 6, pag. 504; CLÄSSON, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 19, pag. 253; BAUMSTARK, Zeitschr. 1867, pag. 566. 81) PURGOLD, Ber. 6, pag. 502. 82) BUCHANAU, Zeitschr. 1867, pag. 700; R. HÜBNER, Ann. 223, pag. 218. 83) R. HÜBNER, Ann. 223, pag. 220. 84) R. HÜBNER, Ann. 222, pag. 224. 85) CARL, Ber. 12, pag. 1604; 14, pag. 65. 86) CARL, Ber. 12, 1606. 87) MEWES, Ann. 143, pag. 196. 88) MAGNUS, Ann. 6, pag. 163. 89) MAGNUS, Phys. 27, pag. 378; 47, 514. 90) R. HÜBNER, Ann. 223, pag. 208. 91) REGNAULT, Ann. 25, pag. 22; MAGNUS, Phys. 47, pag. 509. 92) CLÄSSEN, Journ. pr. Chem.; Bd. 2, 19, pag. 253. 93) MÜLLER, Ber. 6, pag. 1442. 94) DARMSTÄDTER, Ann. 148, pag. 120. 95) PAZSCHKE, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 1, pag. 94. 96) SCHÄLEFFELEN, Ann. 148, pag. 111. 97) PAZSCHIKE, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 1, pag. 86. 98) SCHWARZ, Ber. 3, pag. 691. 99) FALCK, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 2, pag. 272. 100) CARIUS, Ann. 124, pag. 234. 101) BEHREND, Ann. 222, pag. 129. 102) BEHREND, Ann. 222, pag. 121. 103) Ders., Ann. 222, pag. 126. 104) Ders., Ann. 222, pag. 119. 105) FRANCHIMONT, Compt. rend. 3, pag. 420. 106) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 16, pag. 1265. 107) Dies., Ber. 16, pag. 1266. 108) BEHREND, Ann. 222, pag. 134, 109) Ebendas. 110) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 16, pag. 1267. 111) KOLBE, Ann. 122, pag. 33. 112) GMELIN, GM. 5, pag. 26. 113) GIBBS, Jahresb. 1858, pag. 550. 114) LANG, Bl. soc. chim. 25, pag. 180. 115) ENGEL, Ber. 8, pag. 830. 116) E. SALKOWSKI, Ber. 7, pag. 117. 117) SPRING u. WINSSINGER, Ber. 15, pag. 446. 118) DITTRICH, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 18, pag. 63. 119) JAMES, Journ. pr. Chem.,

Digitized by Google

Tafeln (8). $CaAc_2$, Säulen (8); ebenso $SrAc_2 + H_2O$. $BaAc_2 + H_2O$ (5, 6). $PbAc_2 + H_2O$ (5, 6). $CuAc_2 + 5H_2O$, Tafeln (5 6), AgAc (3).

Methansulfochlorid, CH_3SO_2Cl.

Aus der Säure mit PCl_5 (9). Flüssigkeit, Siedep. 150—160° (6, 8). Von H_2S und KCN nicht verändert (7).

Amid. Beim Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung des Chlorids. Lange, gestreifte Prismen (7).

Chlormethansulfonsäure, $CH_2Cl \cdot SO_3H$.

Beim Behandeln von Trichlorsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (10). Stark saurer Syrup, giebt mit Natriumamalgam Methansulfonsäure. Salze krystallinisch.

Dichlormethansulfonsäure, $CHCl_2 \cdot SO_3H$.

Entsteht als Zinksalz beim Lösen von Zink in Trichlormethansulfonsäure (11), als Kalisalz beim Erhitzen von $CHCl_3$ mit gelöstem K_2SO_3 auf 180° (12) Prismen, zerfliesslich, Salze gut krystallisirt.

Chlorid. Beim Behandeln von Trichlormethansulfochlorid mit SO_2, H_2S, $SnCl_2$ (11). Aus der Säure mit PCl_5 (13). Flüssig, scharf riechend. Siedep. 170—180°. Giebt in Alkohol mit H_2S und SO_2 Dichlormethansulfinsäure (13).

Amid. Aus dem Chlorid durch NH_3 (4). Prismen sehr zerfliesslich.

Trichlormethansulfonsäure, Chloroformsulfonsäure, CCl_3SO_3H. Als K.-Salz mit KOH aus dem Chlorid (16). Freie Säure aus Chlorid mit Aetzbaryt, (16), Prismen, sehr zerfliesslich. Starke Säure, beständig, nicht unzersetzt flüchtig. Von HNO_3, Königswasser, CrO_3 selbst in Siedehitze nicht verändert. Zink bildet in wässriger Lösung Dichlorsulfonsalz; Eisenfeile nur Trichlorsulfonsalz. Salze krystallisirt (17).

Isoamylester; aus dem Chlorid und entsprechend Alkohol (18).

Chlorid. Nicht durch PCl_5 auf Säure oder Salze (19), sondern durch feuchtes Chlor auf CS_2 (20).

Kampherartige Krystalle. Schmp. 135°, sublimirt.

Bromid. Aus Br und der Sulfonsäure (21), leichter als das Chlorid zersetzlich.

Nitrit. Aus Trichlorsulfonsäure mit HNO_3 (22). Heftig riechend, mit Wasserdampf flüchtig. Giebt reducirt NH_3 und CH_3SH.

Bd. 2, 31, pag. 416. 120) JAMES, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 31, pag. 418. 121) JAMES, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 31, pag. 414. 122) Ebendas., pag. 417. 123) Ebendas., pag. 145. 124) BRIEGER, Zeitschr. phys. Chem. 7, pag. 36. 125) DITTRICH, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 18, pag. 76. 126) JAMES, Journ. pr. Chem., Bd. 2, 31, pag. 419. 127) Bd. 4, pag. 299. 128) Bd. 4, pag. 304. 129) Bd. 4, pag. 304. 130) HEINTZE u. WISLICENUS, Jahresb. 1889, pag. 634. 131) OETTER, Ann. 149, pag. 198. 132) HOPPE, Jahresb. 1863, pag. 654. 133) Bd. 3, pag. 204. 134) Bd. 5, pag. 177. 135) HEMILIAN, Ann. 176, pag. 1. 136) CARIUS, Ann. 124, pag. 43. 137) STRECKER, Ann. 148, pag. 90. 138) Bd. 3, pag. 240; Ber. 22, pag. 1550. 139) Bd. 3, pag. 640. 140) LOVEN, Jahresb. 1886, pag. 1332. 141) Bd. 9, pag. 400. 142) Bd. 3, pag. 389. 143) LOVEN, Jahresb. 1886, pag. 1296. 144) Ders., ebendas., pag. 1297. 145) Ebendas. 146) Bd. 2, pag. 265. 147) WIELAND, Ann. 157, pag. 34. 148) KACHLER, Ann. 169, pag. 181. 149) Jahresber. 1886, pag. 1408 u. 1534. 150) Ber. 20, Ref., pag. 473. 151) R. CAMPS, Ber. 25, pag. 233. 152) Ders., ebendas., pag. 248. 153) Bd. 5, pag. 226 u. 227. 154) Bd. 4, pag. 264 u. 266. 155) Bd. 4, pag. 266 u. 267. 156) Bd. 4, pag. 265. 157) MÜHLERT, Ber. 19, pag. 1621. 158) JÄCKEL, Ber. 19, pag. 184. 159) RÖSSING, Ber. 19, pag. 1224. 160) LIMPRICHT, Ber. 18, pag. 2173. 161) MITSCHERLICH, Phys. 31, pag. 283 u. 634. 162) RÖSSING, Ber. 19, pag. 1224. 163) ADAIR, Ber. 10, pag. 585. 164) OTTO, Ann. 141, pag. 369; FREUND, Ann. 120, pag. 80. 165) HÜBNER, Ann. 223, pag. 240. 166) STENHOUSE, Ann. 140, pag. 284; 149, pag. 247. 167) R. HÜBNER, Ann. 223, pag. 244. 168) FREUND, Ann. 120, pag. 80; KALLE, Ann. 119, pag. 161. 169) R. HÜBNER, Ann. 223, pag. 237. 170) SHELLER u. OTTO, Ber. 9, pag. 1639;

Digitized by Google

Dibrommethansulfonsäure, (23). Als Ba-Salz beim Erhitzen von essigsulfonsaurem Baryt mit Brom auf 125°.

Chlorbrommethansulfonsäure (23). Analog als Ba-Salz aus chloressigsulfonsaurem Baryt.

Aethansulfonsäure. $C_2H_5SO_3H$.

Durch Oxydation des Mercaptans (24), des Rhodanid, (25) und Disulfids (26). Aus Aethyljodid und K_2SO_3 (27). Sehr zerfliesslich, sehr beständig, von Cl nicht angegriffen. Giebt mit JCl_3 erhitzt Dichloräthansulfonsäure, ein Ueberschuss JCl_3 erzeugt C_2Cl_6 (28). Das Kalisalz giebt mit Kali geschmolzen Aethylen.

Salze leicht löslich, meist krystallisirt (24, 27).

Methylester, aus dem Chlorid mit Natriummethylat (29). Siedep. 198°.

Aethylester, analog mit Na-Aethylat (29). Siedep. 213°.

Chlorid aus dem Natriumsalz mit PCl_5 (30). Flüssig. Siedep. 177·5°. Giebt mit Na-Alkoholaten die Ester, mit PCl_5 im Ueberschuss, C_2H_5Cl, $SOCl_2$, $POCl_3$ (31).

Amid aus dem Chlorid mit NH_3 (32).

Monochloräthansulfonsäuren. Die α-Säure entsteht als Na-Salz aus Chloräthyliden (32) mit Na_2SO_3 bei 140°; beständige Blättchen. Als freie Säure unbekannt. Die β-Säure entsteht bei der Oxydation von CH_2ClCH_2SCN (34) mit rauchender HNO_3, zersetzt sich nicht mit Wasser, giebt mit NH_3 im Rohr bei 100° Taurin (s. d.); Salze (35).

β-Chlorid. Aus C_2H_5Cl und SO_2 (36). Durch PCl_5 aus isathionsaurem Salze (37); oder dem Kalisalz der Säure (38). Senfartig riechendes Oel. Siedep. 200° (37).

Dichloräthansulfonsäure. Aus der Sulfonsäure mit JCl_3 (28); giebt mit NH_3 bei 100° Chlortaurin.

Propansulfonsäuren.

α-Säure; aus Propyljodid mit $(NH_4)_2SO_3$; von Cl nicht angegriffen, Chlorderivate bisher nicht isolirt (39). β-Säure aus Isopropylmercaptan mit Salpetersäure (40). Krystallinisch, Salze sehr löslich.

Butansulfonsäuren. Durch Oxydation der Mercaptane mit concentrirter HNO_3 (41).

Isopentansulfonsäure, Isoamylsulfonsäure. Aus Isoamylmercaptan mit HNO_3 (43), oder aus dem Rhodanid (43). Syrup, erstarrt im Vacuum. Salze (42).

OTTO u. RÖSSING, Ber. 19, pag. 1225; R. HÜBNER, Ann. 223, pag. 237. 171) Ders., ebendas. 172) GERHARDT u. CHIOZZA, Ann. 87, pag. 299; OTTO, Zeitschr. 1866, pag. 106; Ders., Ann. 145, pag. 321. 173) Ders., Ann. 136, pag. 157. 174) BORBAGLIA u. KEKULÉ, Ber. 5, pag. 876. 175) WALLACH, Ann. 214, pag. 219. 177) GERHARDT u. CHANCEL, Jahresber. 1852, pag. 434. 178) STENHOUSE, Ann. 140, pag. 294. 179) WICHELHAUS, Ber. 2, pag. 502. 180) ROMBURGH, Compt. rend. 3, pag. 16. 181) ROMBURGH, Compt. rend. 3, pag. 8. 182) Ders., 3, pag. 13. 183) Ders., ebendas. 3, pag. 14. 184) Der., ebendas. 3, pag. 11. 185) GERHARDT u. CHIOZZA, Jahresber. 1856, pag. 506. 186) Ebendas. 187) ELANDER, Bl. soc. chim. 34, pag. 267. 188) DREBES, Ber. 9, pag. 553. 189) HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 159; KÖRNER u. MONSEILLE, Ber. 9, pag. 583. 190) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 16, pag. 283. 191) PAZSCHKE, Journ. pr. Chem. Bd. 2, 2, pag. 418. 192) NÖLTING, Ber. 8, pag. 1113. 193) GARRICK, Zeitschr. 1869, pag. 550. 194) KÖRNER u. MONSELISE, Gazz. 6, pag. 141. 195) SENHOFER, Ann. 174, pag. 243. 196) JACKSON u. WING, Ber. 19, pag. 899. 197) ENGELHARDT u. LASCHINOW, Zeitschr. 1869, pag. 617. 198) NOYES, Ann. 8, pag. 176. 199) CLÄSSEN u. WALLIN, Ber. 12, pag. 1851. 200) PECHMANN, Ann. 173, pag. 202; PAGEL, Ann. 176, pag. 297. 201) MÜLLER, Ann. 169, pag. 47. 202) CLÄSSEN u WALLIN, Ber. 12, pag. 1851. 204) NOYES u. WALKER, Ann. 8, pag. 188. 205) siehe 197. 206) JAWORSKY, Zeitschr. 1865, pag. 221. 207) KÖBIG, Ber. 19, pag. 1835. 208) OTTO, Ann. 142, pag. 98. 209) CLÄSSEN u. WALLIN, Ber. 12, pag. 1853. 210) WOLKOW, Zeitschr. 1870, pag. 580 211) BÖHLER, Ann. 154, pag. 50; G. MOHR, Ann. 221,

Digitized by Google

Hexansulfonsäure. Durch Oxydation von Hexylmercaptan (44). Syrup. Ba-Salz Schuppen.

Thiosulfonsäuren der Fettkohlenwasserstoffe. Ihre Alkalisalze entstehen beim Eintragen des Sulfonchlorids in concentrirte Schwefelkaliumlösung. Die Ester entstehen beim Oxydiren von Mercaptanen und Disulfiden mit verdünnter HNO_2. Oxydationsmittel bilden Sulfonsäuren, Reductionsmittel (Zn und H_2SO_4). Disulfide resp. Mercaptane.

Methylthiosulfonsäuremethylester. Beim Erwärmen von Methyldisulfid mit HNO_3 (spec. Gew. 1·2 verdünnnt 1:4) (45). Oel, giebt sehr leicht Methylsulfonsäure.

Thioäthylsulfonsäure. Als Na-Salz durch Na_2S aus Aethylsulfochlorid; giebt mit PCl_5 zersetzliches Chlorid.

Der Aethylester entsteht aus dem Mercaptan oder Disulfid mit HNO_3 (spec. Gew. 1·23) (46). Riecht höchst unangenehm zwiebelartig; mit Wasser, sonst nicht unzersetzt flüchtig.

Sulfonsäuren ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Allylsulfonsäuren, $C_3H_5SO_3H$.

Beim Kochen von C_3H_5J mit Kaliumsulfatlösung entstehen Doppelsalze von Allylsulfonsäuresalz mit KJ (47).

Disulfonsäuren.

Sie entstehen 1. beim Kochen der Bromide $R''Br_2$ mit Alkalisulfitlösung, 2. bei der Oxydation der Thioglycole und Alkylenrhodanide $R''(CNS)_2$) mit HNO_3, 3. bei Einwirkung von SO_3 auf Sulfocarbonsäuren und Derivate derselben im Carboxyl. Sehr beständig.

Methandisulfonsäure, Methionsäure, $CH_2(SO_3H)_2$. Man erhitzt Milchsäure oder deren Ca-Salz mit rauchender H_2SO_4, bis SO_2 entweicht. Man sättigt dann mit $BaCO_3$ (48). Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid, oder Acetonitril mit 3 Vol. rauchender H_2SO_4 bis SO_2 entweicht (48); nach den allgemeinen Methoden.

Krystallnadeln, sehr zerfliesslich, von Cl und HNO_3 nicht angegriffen. Salze (48, 49).

Nitroderivat. Beim Digeriren von Chlorpikrin mit concentrirter K_2SO_3-Lösung als K-Salz (50).

pag. 216. 212) PECHMANN, Ber. 6, pag. 534. 213) HAKANSON, Ber. 5, pag. 1085. 214) FAHLBERG, Ber. 12, pag. 1052. 215) RICHTER, Ann. 230, pag. 326. 216) KORNATZKI, Ann. 221, pag. 199. 217) SENHOFER, Ann. 164, pag. 126. 218) HASSE, Ann. 230, pag. 295. 219) CLÄSSEN, Ber. 14, pag. 307. 220) CHRUSTSCHOW, Ber. 7, pag. 1166. 221) KRÜGER, Ber. 18, pag. 1760. 222) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 27. 223) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 20. 224) FITTIG u. GLINGER, Ann. 130, pag. 305; JACOBSEN, Ber. 10, pag. 1009; 11, pag. 22. 225) R. MEYER, BAUER, Ann. 219, pag. 296. 226) JACOBSEN, Ann. 146, pag. 86. 227) CLAUS, TONN, Ber. 19, pag. 1241. 228) WROBLEWSKY, Ann. 192, pag. 199. 229) JACOBSEN, Ber. 15, pag. 1858. 230) JACOBSEN, Ber. 19, pag. 1222. 231) Bd. 7, pag. 205, 206, 211, 213, 214. 232) JACOBSEN, Ann. 184, pag. 199. 233) BALBIANO, Jahresb. 1871, pag. 1661; KELBE, PFEIFFER, Ber. 19, pag. 1728; FITTIG, KÖNIG, Ann. 144, pag. 286; CLAUS-HANSEN, Ber. 13, pag. 897; ARMSTRONG-MILLER, Ber. 16, pag. 2259; FITTIG, ERNST, Ann. 139, pag. 195; BIELEFELDT, Ann. 198, pag. 387; JACOBSEN, Ber. 15, pag. 1853; JACOBSEN, SCHNAPAUFF, Ber. 19, pag. 2841. 234) TOLLENS, FITTIG, Ann. 131, pag. 315; KELBE, BAUER, Ber. 16, pag. 2563. 235) H. KÖRNER, Ann. 216, pag. 224. 236) BIGOT, FITTIG, Ann. 141, pag. 169. 237) SCHWEINITZ, Ber. 19, pag. 642. 238) Ber. 21, pag. 2821—2825. 239) s. Einleitung. 240) OTTO, Ber. 15, pag. 127. 241) BLOMSTRAND, Ber. 3, pag. 963. 242) OTTO, Ann. 145, pag. 138. 243) OTTO, PAULY, Ber. 4, pag. 1640; 10, pag. 2181. 244) LENZ, Ber. 10, pag. 1037. 245) BAHLMANN, Ann. 186, pag. 325; KIESLINSKI, Ann. 180, pag. 108; OTTO, BRUMMER, Ann. 193, pag. 107. 246) LIMPRICHT, Ann. 180,

Digitized by Google

Aethandisulfonsäuren.

Aethylendisulfonsäure, $SO_3H-CH_2-CH_2-SO_3H$.

Beim Erhitzen von Propinamid oder Nitril mit rauchender Schwefelsäure (51). Bei der Oxydation von Aethylenrhodanid (52), oder $C_2H_4CS_3$ (53) oder $C_2H_4(SH)_2$ (54) mit rauchender Salpetersäure. Beim Kochen von Aethylenbromid mit Kaliumbisulfitlösung (55).

Sehr zerfliessliche Krystalle; in Alkohol löslich; Enthält $1H_2O$, der bei 100° entweicht; Schmp. (wasserfrei) 94° (53).

Neutrale Salze, leicht in Wasser löslich, nicht in Alkohol; saure Salze, schwer erhältlich. Salze (53).

$(HH_4)_2Ac$, Prismen. $Na_2Ac+2\frac{1}{2}H_2O$, orthorombische Octaëder. K_2Ac_2, monokline Prismen, nur in Kälte erhältlich. $MgAc+3H_2O$, Prismen. CaAc, Täfelchen. BaAc, Prismen. $+2H_2O$, Octaëder. $ZnAc+6H_2O$, Monokline Täfelchen. $HgAc+6H_2O$, Prismen. Hg_2Ac+H_2O, Krusten. $PbAc+1\frac{1}{2}H_2O$, Blättchen. $CuAc+4H_2O$, hellblaue Prismen. Ag_2A, Täfelchen.

Chlorid: aus K-Salz von $2PCl_5$. Schmp. 91°.

Aethylidendisulfonsäure, $CH_3CH(SO_3H)_2$. Bei der Oxydation von Trithioaldehyd oder Thialdin mit $KMnO_4$ (57).

Darstellung: Man behandelt 10 Grm. in Wasser suspendirtes Thialdin mit 30—35 Grm. Zinkpermanganat und 300 Grm. Wasser, man filtrirt, versetzt mit Baryt fällt mit CO_2, und dann das Ba-Salz mit Alkohol. Stark saures Oel; zerfliesslich, mit Alkohol mischbar. Sehr beständig, von $KMnO_4$, H_2NO_3 und CrO_3, nicht oxydirt.

Na_2Ac+H_2O, seideglänzende Tafeln, K_2Ac+2H_2O aus Thialden mit KMn_2O_4, mit Alkohol gefällt, mit $BaCO_3$ von K_2SO_4 gereinigt, aus der wässrigen Lösung von absolutem Alkohol, in langen, wasserfreien Nadeln gefällt. In Wasser zerfliesslich. $MgAc+5H_2O$. — CaAc. — $BaAc+3H_2O$. Glänzende Tafeln. — $CdAc+2H_2O$. — $CuAc+H_2O$.

Propandisulfonsäure, $C_3H_6(SO_3H)_2$. Aus Butyramid und rauchender H_2SO_4 (58). Aus Buttersäure und Chlorsulfonsäure (59). Ba-Salz Kryställchen. PbAc. Gute Krystalle (59).

Trisulfonsäuren.

Methantrisulfonsäure, $CH(SO_3H)_3$. Beim Erhitzen von methylschwefel-

---

pag. 110. 247) 245 (?). 248) BEILSTEIN, KURLATOW, Ann. 182, pag. 94 u. 97; das. 192, pag. 231. 249) BAHLMANN, Ann. 181, pag. 203; BETUDSEN, Ann. 177, pag. 92; NÖLTING, Ber. 9, pag. 594. 250) ZANDER, Ann. 198, pag. 28; NÖLTING, Ber. 7, pag. 1311; HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 177. 251) LANGFURTH, Ann. 191, pag. 184. 252) SACHSE, Ann. 188, pag. 153. 253) HÜBNER, WILLIAM, Ann. 167, pag. 117; BAHLMANN, Ann. 186, pag. 321. 254) LENZ, Ann. 181, pag. 29; LANGFURTH, Ann. 191, pag. 188; REINKE, Ann. 186, pag. 211; HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 183. 255) LENZ, Ann. 181, pag. 45; BÄSSMANN, Ann. 191, pag. 223. 256) BECKURTS, Ann. 181, pag. 226; LANGFURTH, Ann. 191, pag. 205. 257) BAHLMANN, Ann. 186, pag. 325; KÖRNER, PATERNO, Jahresb. 1872, pag. 588. 258) HÜBNER, MAYER, Ber. 6, pag. 790; PAYSAN, Ann. 321, pag. 212; JENSSEN, Ann. 172, pag. 239. 259) HÜBNER, POST, Ann. 169; H. PAGEL, Ann. 176, pag. 294; GRETE, Ann. 177, pag. 233. 260) MOHR, Ann. 221, pag. 222. 261) HASSE Ann. 230, pag. 295; L. RICHTER, Ann. 230, pag. 324. 262) MARTY, PALMER, Ann. 6, pag. 170; ferner Ber. 8, pag. 560. 263) JACOBSEN, Ber. 18, pag. 1762. 264) JACOBSEN, Ber. 17, pag. 2374; JACOBSEN, Ber. 11, pag. 1531. 265) KOLBE, PATHE, Ber. 19, pag. 1549; JACOBSEN, Ber. 19, pag. 1223. 266) WIDMANN, Ber. 19, pag. 240; KOLBE, Ber. 19, pag. 1730. 267) u. 268) LIMPRICHT, Ann. 177, pag. 60. 269) R. SCHMIDT, Ann. 120, pag. 164, s. a. 268. 270) GLUTZ, SCHRANK, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 223. 271) LIMPRICHT, Ann. 177, pag. 73. 272) HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 160. 273) LIMPRICHT, Ber. 8, pag. 289. 274) SACHSE, Ann. 188, pag. 144. 273) LIMPRICHT, Ber. 9, pag. 554. 276) WILGERODT, MOHR, Journ. pr. Chem. (2) 34, pag. 117.

Digitized by Google

saurem Kali mit 6 Thln. rauchender H_2SO_4 (60). Aus $CH(NO_2)(SO_3K)_2$ oder Chlorpikrin und K_2SO_3, Lösung bei 140° (61).

Lange Nadeln; starke Säure, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

$K_3Ac + H_2O$, Prismen. $Ca_3Ac_2 + 12H_2O$, Prismen, unlöslich in absolutem Alkohol. $Ba_3Ac_2 + 9H_2O$, Blättchen von verdünnter HCl, nicht zerlegt. Bas-Bleisalz.

Propantrisulfonsäure, Glycerintrisulfonsäure, $CH_2(SO_3H) — CH(SO_3H) — CH_2(SO_3H)$. Beim Kochen von Trichlorhydrin mit K_2SO_3-Lösung (62). Ba_3Ac_2. Schwerlösliches Krystallpulver.

Sulfonsäuren der Alkohole.

Die primären Alkohole verbinden sich direkt mit SO_3 zu sehr beständigen Sulfonsäuren. Ebenso sind als Alkalisalze der Oxysulfonsäuren die Additionsprodukte von Aldehyden und Ketone mit $NaHSO_3$ u. s. w. aufzufassen.

$$R\cdot COH + NaHSO_3 = R — C \begin{cases} H \\ OH \\ SO_3Na \end{cases} .$$

Dieselben zerfallen jedoch leicht wieder in Aldehyde und Salze beim Einwirken von Alkalien oder Säuren.

Sonst sind die Salze der Säuren sehr beständig und zerfallen erst bei hoher Temperatur.

Dieselben Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkalibisulfiten auf die Aether von Glykolen, z. B. Aethylenoxyd.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle O + KHSO_3 = CH_2(SO_3K)CH_2OH,$$

ferner auf Chloride derselben mit Alkalisulfiten:

$$CH_2Cl — CH_2OH + K_2SO_3 = Kl + CH_2(SO_3K)CH_2OH,$$

auch durch Oxydation halbgeschwefelter Glycole:

$$CH\ (OH)\cdot CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH)CH_2(SO_3H).$$

Bei der Addition von SO_3 an Alkohole lagert sich dasselbe nicht an den Rest $CH_2(OH)$, sondern an das mit diesem Reste verbundene Kohlenstoffatom,

---

278) ALBERT, Ber. 14, pag. 1434; POST, CHR. MEYER, Ber. 14, pag. 1605. 279) ALBERT, Ber. 14, pag. 1436. 280) BAHLMANN, Ann. 186, pag. 315; AUGUSTIN, POST, Ber. 8, pag. 1559; BANDSEN, Ann. 177, pag. 95; ANDREWS, Ber. 13, pag. 2127. 281) LIMPRICHT, Ber. 8, pag. 289; GÖSLICH, Ann. 186, pag. 252; BÄSSMANN, Ann. 191, pag. 235; LENZ, Ann. 181, pag. 32; V. HÜBNER, WILLIAMS, Ann. 167, pag. 171; LENZ, Ann. 181, pag. 40; SPIEGELBERG, Ann. 197, pag. 284; LANGFURTH, Ann. 191, pag. 196; BÄSSMANN, Ann. 191, pag. 239: SPIEGELBERG, Ann. 197, pag. 297; LANGFURTH, Ann. 101, pag. 202. 282) HESS, Ber. 16, pag. 489. KORNATZKY, Ann. 221, pag. 180. 283) PECHMANN, Ann. 173, pag. 214. 284) FOTH, Ann. 230, pag. 305. 285) BEILSTEIN, KUHLBERG, Ann. 155, pag. 18; BEK, Zeitschr. 1869, pag. 210. 286) OTTO, GRUBER, Ann. 145, pag. 23. 287) BEILSTEIN, KUHLBERG, Ann. 155, pag. 27. 288) JENSSEN, Ann. 172, pag. 230; SCHWANERT, Ann. 186, pag. 351. 289) BÖHLER, Ann. 154, pag. 55. 290) NOYES, Ann. 8, pag. 168. 291) KORNATZKI, Ann. 221, pag. 198. 292) G. MOHR, Ann. 221, pag. 225. 293) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 204. 294) MÜLLER, Ann. 169, pag. 42; PAGEL, Ann. 176, pag. 299; HAYDUCK, Ann. 174, pag. 137; WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 169; WECKHARTH, Ann. 172, pag. 200; HÄSSELBARTH, Ann. 169, pag. 22; KORNATZKI, Ann. 221, pag. 197. 295) CLAUS, SCHMIDT, Ber. 19, pag. 1418. 296) Dieselb., pag. 1420. 297) Dieselb. und HARMSEN, Ber. 13, pag. 1559; RIESEN; Ber. 18, pag. 2174. 298) wie 296. 299) SARTIG, Ann. 230, pag. 241. 300) Bd. 3, pag. 211—21. 301) Jahresber. 1885, pag. 1060, 1585, 1592. 302) Bd. 2, pag. 126. 303) Bd. 2, pag. 125. 304) eb. 126 ferner pag. 128. 305) NEUMANN, Ber. 21, pag. 3419;

$$CH_3-CH_2-CH_2(OH+SO_3=CH_3-CH(SO_3H)-CH_2(OH).$$

Durch weiteres Behandeln mit SO_3 kann noch ein ferneres Molekül sich anlagern,

$$C_2H_4(OH)(HSO_3)+SO_3=C_2H_3(OH)(SO_3H)_2.$$

In der Methylreihe giebt es sogar Sulfonsäuren der Mercaptane (63).

Oxymethansulfonsäure, $CH_2(OH)(SO_3H)$.

Aus Holzgeist und rauchender H_2SO_4 (64); über eine isomere Säure (65); Krystallisirt sehr beständig, ebenso K-Salz.

Oxymethandisulfonsäure, $CH(OH)(SO_3H)_2$. Aus Holzgeist und SO_3 (66). K-Salz. Nadeln.

Oxymethantrisulfonsäure, $C(OH)(SO_3H_3)$. Aus K-Salz auf dem K-Salz der Mercaptansäure mit Brom (67). Sehr zerfliesslich.

Mercaptandisulfonsäure, $C(SH)H(SO_3H)_2$, aus der Trisulfonsäure beim Kochen mit Essigsäure (67).

Methylmercaptantrisulfonsäure, $(CHS)(SO_3H)_3$). Beim anhaltenden Kochen von CS_2 mit K_2SO_3. Beim Einwirken von $CSCl_2$ auf K_2SO_3-Lösung (68). Leicht zersetzlich (69).

Isathionsäure, $CH_2(OH)-CH_2(SO_3H)$.

Bildung. Beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser (70). Durch Einwirkung von SO_3 auf Aether oder absoluten Alkohol (71). Beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit K_2SO_3-Lösung (72). Bei der Oxydation von Thioglycol mit HNO_3 (73). Bei Kochen von Aethylenbromid mit wässriger Na_2SO_3 (74).

Darstellung: Aus Aether und SO_3 (75). Aus äthylschwefelsaurem Baryt mit SO_3 (76). Aus SO_3HCl und Aethylen als Chlorid (76).

Syrup; erstarrt über H_2SO_4; sehr beständig; giebt mit CrO_3 Sulfoessigsäure. Salze (78).

Verbindungen der Salze mit Schwefelsäureester (79).

Isäthionchlorid, $CH_2(OH)CH_2SO_2Cl$. Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aethylchlorid und von $ClHSO_3$ auf Aethylen (80).

β-Chloräthylsulfonchlorid, $CH_2ClCH_2SO_2Cl$. Aus isathionsaurem Kali mit PCl_5 (81).

Isäthionäthyläthersäure, $CH_2-O\cdot C_2H_5-CH_2SO_3H$. Als Na-Salz aus β-Chloräthylsulfochlorid und Na-Aethylat (82).

MAHRENHOLZT, GILBERT's Ann. 202, pag. 337. 306) wie 305 (2). 307) BALENTINE, Ann. 202, pag. 351. 308) NEUMANN, Ber. 21, pag. 3420. 309) REICHE, Ann. 203, pag. 68, 72; LIMPRICHT, Ber. 14, pag. 1543. 310) LIMPRICHT, Ber. 18, pag. 125. JORDANN, Ann. 202, pag. 367; JORDAN, Ann. 202, pag. 361. 311) JANOWSKY, Ber. 16, pag. 1488. 312) Bd. 5, pag. 181. 313) Bd. 5, pag. 182. 314) Bd. 5, pag. 183. 315) Bd. 5, pag. 203, 204. 316) Bd. 5, pag. 206. 317) LIMPRICHT, BERNDSEN, Ann. 127, pag. 98. 318) BAHLMANN, Ann. 186, pag. 309. 319) LAURENT, Jahresber. 1850, pag. 418; SCHMITT, Ann. 120, pag. 164. 320) BECKURTS, Ann. 187, pag. 209. 321) LIMPRICHT, Ann. 177, pag. 72. 322) HYBBENNETH, Ann. 221, pag. 204. 323) BUCKTON, HOFMANN, Ann. 160, pag. 163. 324) GERHARDT, Ann. 60, pag. 310. 325) LIMPRICHT, Ann. 177, pag. 80. 326) GÖSLICH, Ann. 186, pag. 106; MEYER, Ann. 156, pag. 291; SCHRADER, Ber. 8, pag. 759; LAUR, Journ. pr. Chem. 2, pag. 20, 264; LIMPRICHT, Ber. 18, pag. 1419. 327) NIETZKI, BENKISER, Ber. 17, pag. 707. 328) DREBES, Ber. 9, pag. 552; ZANDER, Ann. 198, pag. 21. 329) HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 167. 330) ZANDER, Ann. 198, pag. 2. 331) POST, CHR. MEYER, Ber. XIV, pag. 1607; BECKURTS, Ann. 187, pag. 212. 332) ANDREWS, Ber. 13, pag. 2126. 333) LIMPRICHT, Ann. 181, pag. 196. 334) BAHLMANN, Ann. 186, pag. 318. 335) HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 179; ZANDER, Ann. 198, pag. 12. 336) SPIEGELBERG, Ann. 197, pag. 279. 337) LIMPRICHT, Ann. 187, pag. 198. 338) BERNDSEN, Ann. 177, pag. 89. 339) SCHMIDT, Ann. 120, pag. 138. 340) BORNS, Ann. 187, pag. 362 341) BORNS, Ann. 187, pag. 367; HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 182. 342) SPIEGELBERG, Ann. 197, pag. 288. 343) LENZ, Ann. 181, pag. 43. 344) BRENDSEN, Ann. 177, pag. 86.

Digitized by Google

Saurer, dicker Syrup, später krystallisirend. Salze krystallisirt (82).

Aethylester. Aus β-Chloräthylsulfochlorid und 2 Mol. Na-Aethylat (83). Flüssig, nicht destillirbar.

Verbindung mit Aethylschwefelsäure (84).

Diisathionsäure, $O(CH_2-CH_2-SO_3H_2)$. Als Ammonsalz beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230° (85).

Säure, $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2-CH_2-OH}{\diagdown OCH_2-CH_2-SO_3H}$. Entsteht als Ammonsalz in geringer Menge neben dem vorigen in der Mutterlauge.

Oxyäthandisulfonsäure, $OHCH(SO_3H)CH_2(SO_3H)$. Beim Erhitzen von isäthionsaurem Kali mit 3 Thln. rauchender H_2SO_4 auf 100° (87). Saures beständiges Oel.

Aethionsäure, $OHSO_2OCH_2CH_2(SO_3H)$, isomer mit der vorigen. Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether und Alkohol (88); aus Carbylsulfat und Wasser (89). Aus Diäthylsulfat und SO_3 (90).

Darstellung: Aus dem Chlorid (aus SO_3HCl und C_2H_4) mit Wasser.

Säure zerfällt rasch in Isäthionsäure und H_2SO_4. Salze schwer krystallisirend, beim Kochen zersetzt.

Carbylsulfat $\begin{matrix} CH_2OSO_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad O \\ CH_2-SO_2 \diagup \end{matrix}$. Durch directe Vereinigung von C_2H_4 und SO_3; aus SO_3 und absolutem Alkohol (91). Krystalle. Schmp. 80°; an Luft zur Säure zerfliessend.

Chlorid, $SO_4H-C_2H_4O_2Cl$. Entsteht als Nebenprodukt beim Einwirken von SO_3 auf C_2H_5Cl oder von $C_2H_4+SO_3HCl$ (92). Selbst im Vacuum nicht destillirbar.

Oxypropansulfonsäure, $CH_3CH(SO_3H)CH_2OH$. Aus dem Alkohol und SO_3; aus Allylalkohol und $KHSO_3$; aus Acrolein-Nadisulfit mit Na-Amalgam (93). Salze aus Wasser nicht krystallisirbar.

Chlorhydrinsulfosäure, $CH_2Cl-CH(SO_3H)CH_2OH$. Aus Epichlorhydrin und $NaHSO_3$ bei 100° (94). Syrup, sehr hygroskopisch (95), Salze (95).

Glycerindisulfonsäure, $CH_2(SO_3H)CHOHCH_2(SO_3H)$. Aus Dichlorhydrin und K_2SO_3 (96); aus Epichlorhydrin und Na_2SO_3 im Ueberschuss (97). Syrup. Salze (96).

---

345) SPIEGELBERG, Ann. 197, pag. 302; BECKURTS, Ann. 181, pag. 223. 346) GOSLICH, Ann. 180, pag. 102. 347) POST, HARDTUNG, Ann. 205, pag. 102. 348) THONVAS, Ann. 186, pag. 131. 349) LIMPRICHT, Ber. 8, pag. 289. 350) SMYTH, Ber. 7, pag. 1240; SMYTH, Ber. 6, pag. 344; MUHLER, WALDER, Ber. 14, pag. 2176; GRIESS, Ber. 12, pag. 2116; SMYTH, Ber. 7, pag. 1724; MERZ, WEITH, Ber. 6, pag. 1512; MERZ, WEITH, Ber. 5, pag. 283. 351) PECHMANN, Ann. 173, pag. 215. 352) GERVER, Ann. 169, pag. 374. 353) PAGEL, Ann. 176, pag. 292; NEVILLE, WINTHER, Ber. 13, pag. 1941. 354) BEK, Zeitschr. 1869; BEILSTEIN, KUHLBERG, Ann. 155, pag. 21; HAYDUCK, Ann. 172, pag. 204, 174, 343; PAYSAN, Ann. 221, pag. 210. 355) NEVILLE, WINTHER, Ber. 15, pag. 2992; HASSE, Ann. 230, pag. 288. 356) LORENZ, Ann. 172, pag. 185. 357) HAYDUCK, Ann. 174, pag. 350. 358) wie 356. 359) SELL, Ann. 126, pag. 155. 360) HEFTER, Ann. 271, pag. 208. 361) PECHMANN, Ann. 173, pag. 195. 362) L. RICHTER, Ann. 230, pag. 331. 363) PECHMANN, Ann. 173, pag. 217. 364) KORNATZKI, Ann. 221, pag. 198; PAGEL, Ann 176, pag. 305; HAYDUCK, Ann. 177, pag. 57. 365) NEVILE, WINTHER, Ber. 13, pag. 1942; PAGEL, Ann. 176, pag. 300; SCHÄFER, Ann. 179, !pag. 360; JENSSEN, Ann. 172, pag. 234; PECHMANN, Ann. 173, pag. 210; FOTH, Ann. 230, pag. 208. 366) FOTH, Ann. 230, pag. 300. 367) PAYSAM, Ann. 221, pag. 360; HEFTER, Ann. 221, pag. 345. 368) LIMPRICHT, Ann. 144, pag. 320, ebendas. 317, ebendas. 311; G. MOHR, Ann. 221, pag. 219, ebendas. 266. 369) JACOBSEN, Ber. 16, pag. 193; NÖLTING, Ber. 19, pag. 143, ebendas. 141. 370) Dieselben ebendas. 143; SORTIG, Ann. 230, pag. 338. 371) KEKULÉ, Zeitschrift 1867, pag. 199; derselbe, Ber. 2, pag. 330. 372) ROSE, Ann. 160, pag. 70. 373) WID-

Digitized by Google

Isoamylisäthionsäure, $C_5H_{10}(OH)SO_3H$. Aus Fuselöl und SO_3 (98). Ueber ein Isomeres (99).

Pyroglycerintrisulfonsäure, $C_6H_{13}S_3O_{10}$. Beim Oxydiren von Dithioglycerin mit H_nO_3 (100). Zerfliessliches Gummi; Salze zerfliessliche Krystalle.

Amidofettsulfonsäuren.

Dimethylsulfaminsäure, $(CH_3)_2NSO_2OH$.

Durch Kochen in Dimethylsulfaminchlorid unter Wasser (101). Tafeln. Schmelzpunkt unter Zersetzung 165°. In Wasser und heissem Alkohol leicht löslich. Starke Säure, gut krystallisirte Salze (101).

Aethylester (101) aus dem Chlorid und Na-Aethylat. Oel, gelb, nicht destillirbar.

Chlorid, $N(CH_3)_2SO_2Cl$. Aus HCl Dimethylamin und Sulfurylchlorid (102). Oel von heftig angreifendem Geruch. Im Vacuum destillirbar. Von Wasser beim Kochen zersetzt.

Amid, $N(CH_3)_2SO_2NH_2$. Aus dem Chlorid mit NH_3 (103). Säulen. Schmp. 96°. Leicht löslich, von KOH schwer verseift.

Tetramethylamid, $SO_2[N(CH_3)_2]_2$. Aus Dimethylammin und SO_2HCl in Chloroform (104). Tafeln. Schmp. 73°. Wenig löslich, beständig (105).

Aethylsulfaminsäure, $NH(C_2H_5)SO_3H$. Aus Aethylamin und SO_3 (106). Nadeln, leicht löslich. N_2O_3 zerlegt total; von kochendem Wasser nicht zersetzt. Salze gut krystallisirt (106).

Diäthylsulfaminsäure, $N(C_2H_5)_2SO_3H$. Analog dem Methylderivat (107). Ba-Salz, Krystalle.

Chlorid. Aus SO_2Cl_2 und HCl Diäthylamin (108).

Dimethylamid. Aus Dimethylsulfaminchlorid und Diäthylamin (109). Wie voriges gelbes Oel.

Diäthylamid (109). Oel.

Anhydrotriethylsulfaminsäure, $N(C_2H)_3\langle{SO_2 \atop O}\rangle$. Aus Triäthylamin und SO_3 (110). Tafeln. Schmp. 91·5°. Leicht löslich; von Wasser bei 100° zersetzt.

Taurin (Amidoäthansulfonsäure), $NH_2-CH_2-CH_2SO_3H$.

Vorkommen: In der Galle des Ochsen an Cholsäure gebunden.

Bildung: Beim Erhitzen von β-Chloräthansulfonsaurem Ag mit NH_3 auf 100° (111). Darstellung aus Galle (112).

MAN, Ber. 19, pag. 246. 374) BARTH, SENNOFER, Ber. 9, pag. 973. 375) ENGELHARDT, LATCHINOW, Zeitschr. 1868, pag. 71. 376) BARTH, SENNOFER, Ber. 9, pag. 969. 377) BERNDSEN, Ann. 177, pag. 90. 378) wie 376. 379) KOPP, Ber. 4, pag. 978; PRATESI, Ber. 4, pag. 970; LENO, Jahresber. 1874, pag. 747. 380) MAZUROWSKA, Journ. pr. Chem. (2) 13, pag. 169. 381) SCHIFF, Ann. 178, pag. 171. 382) Ebendas. 383) KEKULÉ, Zeitschr. 1866, pag 693 vergleiche auch GREISS, Ann. 137, pag. 69. 384) WEINHOLD, Ann. 143, pag. 58. 385) SENTZOFER, Jahresber. 1879, pag. 749. 386) SENHOFER, Ann. 170, pag. 110. 387) ANNAHEIM, Ann. 172, pag. 30. 388) Ebenda. 389) KEKULÉ, Zeitschr. 1867, pag. 201; CAHOURS, Ann. 52, pag. 33. 390) ANNAHEIM, Ann. 172, pag. 47. 391) Ebenda; ZERVAS, Ann. 103, pag. 342. 392) KEKULÉ, Zeitsch. 1867, pag. 200. 393) ZANDER, Ann. 198, pag. 25. 394) LIPPMANN, Zeitschr. 1869, pag. 447. 395) FITTIG, Ann. 125, pag. 329; HOFFMEISTER, Ann. 159, pag. 204. 396) PETERSEN, BÄHRR, Ann. 157, pag. 128. 397) Dieselben. 398) KRAMERS, Ann. 173, pag. 331. 399) Derselbe. 400) PETERSEN, BÄHR, Ann. 157, pag. 128. 401) Dieselben; ARMSTRONG, HARROW, Jahresber. 1876, pag. 447. 402) ARMSTRONG, Zeitschr. 1871, pag. 678; derselbe und HARROW, Jahresber. 1876, pag. 447. 403) GAUHE, KOLBE, Ann. 147, pag. 76; ARMSTRONG, Zeitschr. 1871, pag. 516. 404) ARMSTRONG, Zeitschr. 1871, pag. 679, vergl. auch über ein Derivat; SCHMIDT, ANDRESEN Jahresber. 2, 24, pag. 442. 405) SENHOFER, Ann. 156, pag. 114; ebend. 108. 406) SCHMIDT, Ber. 11, pag. 852. 407) wie 405. 408) ARMSTRONG, Zeitschr. 1871. pag. 322; POST, Ann. 205, pag. 38. 409) KÖRNER, Jahresber. 1872, pag. 604. 410) KEKULÉ, Zeit-

Digitized by Google

Grosse tetragonale Säulen. Beständig, nur salpetrige Säure bildet Isäthionsäure (113). Reagirt neutral, verbindet sich mit Basen (114).

Salze krystallisirt (114, 115).

Diisäthionimidsäure, $HSO_3-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$. Beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220° (116). Salze krystallirt, Säure zweibasisch.

Chlortaurin, $NH_2 \cdot C_2H_3ClHSO_3$. Beim Erhitzen von Dichloräthansulfonsäure mit NH_3 auf 100° (114). Krystalle. Schmp. 195°.

Methyltaurin, $NHCH_3-CH_2-CH_2-SO_3H$. Aus β-Chloräthansulfonsäure und Methylaminlösung bei 110—120° (118). Trikline Prismen, Schmp. 241°. Giebt keine Salze.

Dimethyltaurin, $N(CH_3)-CH_2-CH_2-SO_3H$. Aus β-Chloräthansulfonsaurem Dimethylamin mit überschüssigem Dimethylamin auf 160° (119). Tafeln, zersetzt bei 275°. Reagirt sauer; nicht mit HCl-Salze.

Trimethyltaurin, Betain, $N(CH_3)_3-CH_2-CH_2-SO_3$ (N und SO_3 durch Bindungsstrich verbunden). Analog dem vorigen mit Trimethylamin (120). Prismen, reagirt neutral, bis 300° unzersetzt; schmeckt süss.

Aethyltaurin, analog Methyltaurin (121). Schmp. 147°.

Diäthyltaurin, analog Dimethyltaurin (122). Schmp. 151°.

Allyltaurin, analog Methyltaurin (123). Schmp. 193°.

Taurobetain, $\begin{matrix} CH_2-N(CH_3)_3 \\ | \\ CH_2 ——— SO_2 \end{matrix} \!\!> O$. Aus Taurin mit CH_3J und methylalkoholischem Kali (124). Nadeln. Schmp. 240°. Giebt leicht zersetzliche Säuresalze, kein Platindoppelsalz.

Taurocyamin, $NH=C(NH_2)NHCH_2-CH_2-SO_3H$. Aus Taurin und Cyanamid (125). Prismen. Schmp. 225°. Giebt mit KOH, CO_2, NH_3 und Taurin.

Methyltaurocyamin, $NH=C(NH_2)N(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$. Aus Methyltaurin analog dem vorigen (125). Zersetzungspunkt 285°. Prismen.

Dimethyltaurocyamin, $NH=CNH_2N(CH_3)_2CH_2-CH_2SO_3$ (N und SO_3 durch Bindungsstrich verbunden). Aus Dimethyltaurin (126). Krystalle. Zersetzungsschmp. 295°.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$ (127).

Hyotaurocholsäure, $C_{27}\ _{45} \cdot NSO_6$ (128).

---

schrift 1867, pag. 641. 411) Derselbe. 412) LIMPRICHT, Ber. 8, pag. 289. 413) POST, Ber. 7, pag. 1327; BRONNEMANN, Ann. 202, pag. 348. 413a) BERNDSEN, Ann. 177, pag. 95. 414) ARMSTRONG, Jahresber. 1871, pag. 519. 415) POST, BRAKEBUSCH, Ann. 205, pag. 91. 416) Dieselben; ARMSTRONG, BROWN, Soc. (2) 10, pag. 869. 417) SCHMITT, BENNEWITZ, Journ. pr. Chem. (2) 8, pag. 7. 418) POST, Ann. 205, pag. 49, 62. 419) POST, Ann. 205, pag. 51; LEVIN, Jahresber. 1882, pag. 1010. 420) WILSING, Ann. 215, pag. 237. 421) KOLLREPP, Ann. 234, pag. 21. 422) GAVER, Ann. 169, pag. 381; NEVILE, WINTHER, Ber. 13, pag. 1946. 423) HAYDUCK, Ann. 172, pag. 214; 174, pag. 348. 424) ENGELHARDT, LATSCHINOW, Zeitschrift 1869, pag. 621. 425) HAYDUCK wie 423. 426) HASSE, Ber. 230, pag. 293. 427) ENGELHARDT, LATSCHINOW, Zeitschr. 1869, pag. 622. 428) JENSSEN, Ann. 172, pag. 237. 429) wie 427 und PECHMANN, Ann. 173, pag. 203. 430) HEFTER, Ann. 221, pag. 554; MOHR, Ann. 221, pag. 222. 431) SCHÄFFER, Ann. 174, pag. 361. 432) NÖLTING, KOHN, Ber. 17, pag. 358; ENGELHARDT, LATSCHINOW, Zeitsschr. 1869, pag. 620; L. RICHTER, Ann. 230, pag. 322. 433) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 24; SARTIG, Ann. 230, pag. 336. 434) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 1062; derselbe, Ann. 195, pag. 270. 435) LIEBMANN, Ber. 151, pag. 1990; ENGELHARDT, LATSCHINOW, Zeitschr. 1869, pag. 44; WIDMANN, Ber. 19, pag. 247; PATERNO, PISATI, Ber. 8, pag. 441; JAHNS, Arch. d. Pharm. (1879) 215, pag. 6. 436) RENNIE, Soc. 41, pag. 221. 437) BARTH, SCHMIDT, Ber. 12, pag. 1260. 438) PICCARD, HUMBERT, Ber. 9, pag. 1480; H. FISCHER, Ann. 2, pag. 331; LIMPRICHT, Ber. 8, pag. 290; HAZURA, Ann. 4, pag. 610, 613. 439) HESSE, Ann. 110, pag. 201, 114, 301. 440) Derselbe, Ann. 117, pag. 324. 441) PER-

Digitized by Google

Taurochenocholsäure, $C_{29}H_{49}NSO_6$ (129).

Parachenocholsäure (130).

Chenocholsäure (131). Spaltungsprodukt der vorigen.

Guanogallensäuren (132).

Aethylhydrazinsulfonsäure, vergl. Artikel: Hydrazine (133).

Diazoäthansulfonsäure. Ueber das Kalisalz vergl. Artikel Diazoverbindungen (134).

Aliphatische Sulfoncarbonsäuren.

SO_3 verbindet sich direkt mit Carbonsäuren zu zweibasischen Sulfonsäuren, die sehr beständig sind und leicht lösliche Salze geben. SO_3 lagert sich dabei meist an das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom an (135); analog also wie Cl und Br. Statt SO_3 kann bequem auch SO_3HCl gebraucht werden. Ferner gelben Mercaptancarbonsäuren mit HNO_3 oxydirt Sulfocarbonsäuren (136); ebenso halogensubstituirte Carbonsäuren beim Kochen mit K_2SO_3 (137).

Sulfoameisensäure bisher unbekannt.

Sulfonessigsäure, $CH_2SO_3H - COOH$, vergl. unter Essigsäure (138). Derivate ebenda (139).

Diessigsulfonsäure (140).

Sulfopropionsäuren, $CH_3 - CH(SO_3H) - COOH$ (141).

Sulfobuttersäure, $CH_3 - CH_2 - CH(SO_3H)COOH$ (142).

Disulfobuttersäure (143).

Diisosulfobuttersäure (144).

Diisosulfovaleriansäure (145).

Sulfobernsteinsäuren, $C_2H_3(SO_3H)(COOH)_2$ (146).

Sulfobrenzweinsäure, $SO_3H(C_3H_5)(COOH)_2$. Aus Citra-Ita-Mesaconsäure beim Kochen mit K_2SO_3 (147). $Ca_3A_2 + 7H_2O$, krystallinisch.

Sulfopimelinsäure, $C_7H_{12}SO_7$. Aus Sulfokamphersäure und HNO_3 (148).

Sulfooxystearinsäure, $C_{17}H_{33}(SO_3H)(OH)CO_2H$. In wasserlöslichen Theilen des Türkischrothöls (149).

Sulfooleinsäure, $C_{17}H_{33}(SO_3H)COOH$, in Gemeinschaft mit voriger (150).

SONNE, Bl. soc. chim. 12, pag. 169, 20, 531. 442) SCHIFF, Ann. 178, pag. 179. 443) wie 441. 444) SCHIFF, Ann. 178, pag. 191. 445) Bd. 3, pag. 219. 445a) Bd. 2, pag. 190. 446) WALLACH und WÜSTEN, Ber. 16, pag. 150. 447) KREKLER, Ber. 19, pag. 2625, Ref. 6, pag. 6835, 834. 447a) STAEDEL, Ann. 194, pag. 314; BEKMANN, Ber. 8, pag. 992. 448) GRUBE, Ann. 146, pag. 45; HESSE, Ann. 114, pag. 313; GRUBE, Ann. 146, pag. 40. 449) FAHLBERG, REMSEN, Ber. 12, pag. 469. 450) Ebenda 473. 451) WILSINGER, Ber 12, pag. 1349. 452) wie 450. 453) NOYES, Ann. 8, pag. 178. 454) FAHLBERG, REMSEN, Ber. 12, pag. 469. 455) TAHLBERG, LIST, Ber. 20, pag. 1601. 455) FAHLBERG, BEMSEN, Ber. 12, pag. 466. 456) TAHLBERG, LIST, Ber. 20, pag. 1590. 457) Dies. 458) MITSCHERLICH, Ber. 32, pag. 227. 459) WIESINGER, VOLLBRECHT, Ber. 10, pag. 1715. 460) OPPENHEIM, Ber. 3, pag. 736. 461) BARTH, Ann. 148, pag. 33. 462) FEHLING. Ann. 27, pag. 322 463) STENGEL, Ann. 218, pag. 257. 464) Ders. 465) LIMPRICHT, USLAR, Ann. 102, pag. 252. 466) KEFERSTEIN, Ann. 106, pag. 385. 467) wie 465. 468) LIMPRICHT, USLAR, Ann. 102, pag. 252. 469) Das. Ann. 106, pag. 30. 470) KÄMMERER, CARIUS, Ann. 131, pag 162. 471) ENGELHARDT, Jahresb. 1858, pag. 278. 472) LIMPRICHT, USLAR, Ann. 106, pag. 30. 473) Das. 474) Dies. 475) Dies. Ann. 162, pag. 253. 476) REMSEN, Ann. 178, pag. 279. 477) HOST, Ann. 1, pag. 342. 478) wie 476. 479) BARTH, SENNOFER, Ann. 159, pag. 217. 480) BARTH u. SENNOFER, Ann. 159, pag. 217. 481) FAHLBERG, Ann. 2, pag. 185. 482) FAHLBERG, LIST, Ber. 20, pag. 1602. 483) FAHLBERG, Ann. 2, pag. 193. 484) HÜBNER, MAYER, Ber. 6, pag. 792. 485) OTTO, Ann. 123, pag. 216. 486) COLLEN, Ann. 191, pag. 9. 487) RETSCHY,

Digitized by Google

Furfurangruppe.

Sulfobrenzschleimsäure, $C_4H_2O(SO_3H)CO_2H$ (153).

Tiophengruppe.

Tiophensulfonsäuren, $C_4H_3S(HSO_3)$ (154).

Tiophendisulfonsäuren, $C_4H_2S(HSO_3)_2$ (155).

Thiophensulfinsäure, $C_4H_3S(HSO_2)$ (156).

Methylthiophensulfonsäure, $C_4H_2(CH_3)S(SO_3H)$, aus Methylthienyl-methylketon mit H_2SO_4 (157).

α-Dibromthiophen-β-disulfonsäure, $C_4Br_2S(SO_3H_2)$ (158).

Trimethylensulfon, $(SO_2)_3(CH_2)_3$, Oxydationsprodukt von Trithioformaldehyd (151).

Trimethylensulfonsulfid, $(SO_2)_2(CH_2)_3S$, bei der Darstellung des vorigen (152).

Sulfoderivate der aromatischen Klasse.

Sie sind denen der Fettklasse sehr ähnlich; sind sehr beständig und werden beim Kochen mit Alkalien nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5 - OH + K_2SO_3.$$

Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trocknem gelben Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:

$$C_6H_5 - SO_3K + KCN = C_6H_5CN + K_2SO_3.$$

Bei ihrer Darstellung aus Kohlenwasserstoffen und SO_3 entstehen nebenher Sulfone. Unter gewöhnlichem Druck treten nur $2SO_3H$ ein, drei beim Erhitzen mit $H_2SO_4 + P_2O_5$ im Rohr.

Mit Brombenzolen bildet SO_3 schwer lösliche, ziemlich beständige Anhydride; dieselben geben mit PCl_5 resp. $POCl_3$ die entsprechenden Säurechloride. Aus den Sulfinsäuren (159) entstehen Sulfonsäuren als Bromide mit Brom, als Ester aus den Estern mit Essigsäure und $KMuO_4$.

Die Momologen, Benzolsulfonsäuren geben durch Oxydation Carbonsulfonsäuren.

SO_3HCl bildet aus den Amiden der Sulfonsäuren Chloride (160).

Ueber Thiosulfonsäuren siehe Einleitung. Dieselben folgen unter der ent-

---

Ann. 169, pag. 45. 488) BÖTTINGER, Ber. 7, pag. 1779. 489) WEISS, Ann. 169, pag. 26. 490) REMSEN, BAYLEY, Ann. 8, pag. 229. 491) HÄSSELBARTH, Ann. 169, pag. 12. 492) BÖTTINGER, Ann. 191, pag. 13. 493) Das. Ann. 191, pag. 24; KORNATZKI, Ann. 221, pag. 195. 494) HART, Ann. 1, pag. 350. 495) NOYES, Ann. 8, pag. 169. 496) Ders. 497) LIMPRICHT, USLAR's Ann. 106, pag. 27. 498) HART, Ann. 1, pag. 352. 499) ROSEM, Ann. 178, pag. 288. 500) HORT, Ann. 1, pag. 351. 501) NOYES, Ann. 8, pag. 177. 502) Ders. 503) HORT, Ann. 1, pag. 353. 504) Das. 505) JACOBSEN, Ber. 16, pag. 1959. JACOBSEN, Ber. 16, pag. 2355 (p); FITTICA, Ann. 172, pag. 329. 506) GÖRING, Jahresber. 1877, pag. 860. 507) Bd. 3, pag. 59. 508) Bd. 2, pag. 31. 509) MENSIUS, Ann. 103, pag. 45. 510) REMSEN, Ann. 179, pag. 107. 511) Ebendas., Ber., pag. 170. 512) BARTH, Ann. 148, pag. 38; GRIESS, Jahresb. 1864, pag. 351; KNITSCHT, Ber. 11, pag. 862. 513) Bd. 1, pag. 668. 514) Bd. 9, pag. 206—209. 515) Bd. 9, pag. 227 und 228. 516) Bd. 9, pag. 291 und 241. 517) Ber. 20, pag. 504. 518) Bd. 9, pag. 168. 519) O. JUOLSEN, Ber. 18, pag. 2519. 520) JACOBSEN u. H. MEYER, Ber. 19, pag. 192. 521) JUOLSEN, Ann. 206, pag. 203. 522) RUDNEW, Ann. 173, pag. 8. 523) PALMER, Ann. 4, pag. 163. 524) Bd. 5, pag. 206 u. 210. 525) Bd. 4, pag. 323. 526) HILLE, Ann. 276, pag. 359. 526a) Bd. 4, pag. 52 u. 55. 527) Bd. 5, pag. 261. 528) Bd. 5, pag. 281.

Digitized by Google

sprechenden Sulfosäure. Als Phenylester derselben sind die sogen. Disulfoxyde, z. B. $C_6H_5SO_2SC_6H_5$ zu betrachten.

Benzolsulfonsäure, $C_6H_5SO_3H$.

Aus Benzol und rauchender H_2SO_4 (161). Aus der Sulfinsäure mit $KMnO_4$ und Essigsäure (162).

Darstellung: Man kocht gleiche Mengen Benzol und englische H_2SO_4 20—30 Stunden (163).

Sehr zerfliessliche Nadeln ($1\frac{1}{2}H_2O$) (164), grosse Tafeln ($1H_2O$) (165). Na-Salz trocken destillirt giebt Thiophenol, Phenylsulfid und Phenyldisulfid (166). Ka-Salz giebt mit Na-Amid Anilin. Das Chlorid giebt mit dem Ag-Salz ein Anhydrid (167).

Salze krystallisirt (168).

Methylester aus Chlorid und Na-Methylat. Spec. Gew. 1·27 bei 17°. Flüssig (169).

Aethylester analog mit Na-Aethylat. Flüssig, von kochendem Wasser leicht verseift (170).

Propylester (171).

Chlorid, $C_6H_5SO_2Cl$. Aus den Salzen mit PCl_5 (172). Flüssig, erstarrt bei 0°; von Wasser kaum angegriffen. Siedet nur im Vacuum unzersetzt (173). Giebt mit $Zn + H_2SO_4$ Thiophenol. Na-Amalgam erzeugt Sulfinsalz (174). PCl_5 giebt bei 200° $SOCl_2$, $POCl_3$ und C_6H_5Cl; PbO_2 bei 200° giebt C_6H_5Cl und $PbSO_4$ (175).

Bromid, $C_6H_5SO_2Br$. Aus der Sulfonsäure und Brom (176). Farbloses Oel, nicht erstarrend.

Amid, $C_6H_5SO_2NH_2$. Aus dem Chlorid mit festem Ammoniumcarbonat (177). In kleiner Menge aus benzolsulfonsaurem Ammoniak (178). Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 153°. Giebt Metallsalze und Acidylderivate, $C_6H_5SO_2NH(Me)$ resp. $C_6H_5SO_2NH-COR$. In Wasser schwer löslich, leicht in Aether und Alkohol.

Benzolsulfodichlorphosphamid, $C_6H_5SO_2NHPCl_2$. Aus vorigem mit PCl_5 (179). Grosse Krystalle. Schmp. 130°, leicht zum Amid regenerirt.

Methylamid, $C_6H_5SO_2NH(CH_3)$. Aus Chlorid und Methylamin in Wasser gelöst (180). Flüssig, giebt mit concentrirter HNO_3: $C_6H_5SO_2N(CH_3)(NO_2)$. Nadeln. Schmp. 48°.

Dimethylamid, $C_6H_5SO_2N(CH_3)_2$ (181). Analog dem Methylamid mit Dimethylamin. Schmp. 47°.

529) Bd. 5, pag. 296. 530) Bd. 5, pag. 315 u. 316. 531) Bd. 3, pag. 213. 532) Bd. 7, pag. 412—414. 533) Bd. 7, pag. 414—419. 534) Bd. 7, pag. 425—427. 535) Bd. 7, pag. 430. 536) Bd. 7, pag. 438—444. 537) Bd. 7, pag. 455—457. 538) Bd. 7, pag. 458 u. 459. 539) Bd. 7, pag. 578—480. 540) Ebendas., pag. 483, 541) Ebendas., pag. 485. 542) Ebendas., pag. 488. 543) Ebendas., pag. 292—497. 544) Ebendas., pag. 498 u. 499. 545) Ebendas., pag. 504 u. 505. 546) Ebendas., pag. 529. 547) Ebendas., pag. 543. 548) Ebendas., pag. 568. 549) Ebendas., pag. 571. 550) Bd. 1, pag. 677. 551) Ebendas. 552) Ebendas. 553) Ebendas., pag. 679. 554) Ebendas., pag. 685 u. 686. 555) Ebendas., pag. 686. 556) Ebendas. 557) Ebendas. 558) Ebendas., pag. 691. 559) Bd. 8, pag. 509 u. 510. 560) Ebendas., pag. 509. 561) Ebendas., pag. 512. 562) Ebendas., pag. 539. 563) Bd. 9, pag. 439. 564) Bd. 4, pag. 195. 565) Möllenhoff, Ber. 25, pag. 1941. 566) Bd. 9, pag. 460 u. 471. 567) Bd. 2, pag. 551 u. 552. 568) Ebendas., pag. 552 u. 553. 569) Ebendas., pag. 554, 555 u. 558. 570) Ebendas., pag. 578 u. 579. 571) Ebendas., pag. 542. 572) Ebendas., pag. 59 u. 4. 573) Ebendas., pag. 369. 574) Liebermann, Ber. 22, pag. 128. 575) Stahr, Ber. 20, pag. 509 u. 2733. 576) O. Hesse, Ann. 267, pag. 138. 577) Bd. 8, pag. 547 u. 550. 578) Bd. 2, pag. 461. 579) Bd. 3, pag. 545. 580) Bd. 2, pag. 595.

Digitized by Google

Aethylamid, $C_6H_5SO_2(NHCC_2H_5)$. Analog dem Methylderivat (182).

Nitroderivat (183).

Diäthylamid, $C_6H_5SO_2N(C_2H_5)_2$ (184). Schmp. 42°.

Succinylbenzolsulfonsäureamid, $C_6H_5SO_2N\begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}$. Aus dem Amid und Succinylchlorid (185). Nadeln. Schmp. 160°.

Succinylbenzolsulfaminsäure, $C_6H_5-SO_2NHC_4H_{11}O_2OH$. Als NH_3-Salz mit NH_3 aus vorigem (186).

Benzolsulfochlorid reagirt auch mit Harnstoff (187).

o-Benzoldisulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Aus m-Amidobenzoldisulfonsäure mit Salpetrigäthern (188).

Chlorid, $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Tafeln. Schmp. 105° (188).

Amid, $C_6H_4(SO_2NH_2)_2$. Nadelwarzen. Schmp. 233° (188).

m-Benzoldisulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Entsteht neben der γ-Säure durch H_2SO_4 und Benzol (189). Krystallisirt mit $2\frac{1}{2}H_2O$; sehr zerfliesslich. Salze krystallisirt (188, 189).

Chlorid, $C_6H_9(SO_2Cl)_2$. Aus dem Na-Salz mit $S_2O_5Cl_2$ (190). Prismen, Schmp. 63° (191).

Amid, $C_6H_4(SO_2NH_2)_2$. Nadeln. Schmp. 229° (192).

p-Benzoldisulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Neben der m-Säure (s. d.). Salze krystallisirt (193).

Chlorid, Nadeln. Schmp. 131° (194). Amid. Schmp. 288°. (194).

Benzoltrisulfonsäure, $C_6H_3(SO_3H)_3$, aus Benzol, Vitriolöl und P_2O_5 im Rohr bei 280° (195). Lange Nadeln. Salze krystallisirt (195).

Chlorid. Schmp. 184° (196). Amid. Schmp. 306° (196).

o-Toluolsulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_3H$. Nur in geringer Menge beim Lösen von Toluol in rauchender H_2SO_4 (197). Am besten als Chlorid aus Toluol und $SO_3H \cdot Cl$ (198). Grosse Krystalle mit $2H_2O$ (199). Giebt mit KOH geschmolzen Salicylsäure. Salze gut krystallisirt (199).

Chlorid. Oelig.

Amid, $C_6H_4(SO_2NH_2)CH_3$ (198). Octaëder. Schmp. 154°; ziemlich schwer löslich.

m-Toluolsulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_3H$. Aus o-Brom-Toluolsulfonsäure mit Na-Amalgam (200). Aus o- und p-Toluidin-m-Sulfonsäure (201). Krystalle mit $1 \cdot H_2O$. Salze gut krystallisirt (203).

Chlorid. Oel.

Amid, $C_7H_7SO_2NH_2$. Blättchen. Schmp. 90—108° (204, 202).

p-Toluolsulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_3H$. Entsteht wesentlich beim Lösen von Toluol in rauchender H_2SO_4 (205). Salze gut krystallisirt (202).

Aethylester aus dem Chlorid und Alkohol (206). Krystalle. Schmp. 32°.

Chlorid. Tafeln. Schmp. 69° (207). Bromid. Säulen. Schmp. 96° (208). Amid. Blättchen. Schmp. 137° (209).

Succinylderivate des Amids wie beim Benzolsulfonamid (210).

Benzylsulfonsäure, $C_6H_5CH_2SO_3H$. Aus Benzylchlorid und K_2SO_3-Lösung (211). Sehr hygroskopische Krystalle.

Chlorid. Schmp. 92° (212). Amid. Schmp. 102° (212).

(α)(1:2:4)-Toluoldisulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)_2$. Aus Toluolsulfonsäure und H_2SO_4 bei 160° (213). Oel.

Chorid. Schmp. 52°. Amid. Schmp. 185° (214).

Digitized by Google

(1:2:3?5)-Toluoldisulfonsäure entsteht in kleiner Menge neben dei vorigen. Nadeln. Chlorid. Schmp. 94° (215). Amid. Schmp. 216° (215).

(1:3:4)-Toluoldisulfonsäure aus p-Bromtoluoldisulfonsäure und Na-Amalgam (216).

Chlorid. Prismen. Schmp. 86°. Amid. Nadeln. Schmp. über 260°.

(γ)-Säure. Beim Erhitzen von 10 Thln. Toluol, 1 Thl. P_2O_5 und 2 Thln. Vitriolöl auf 230° (217).

(1:3:5)-Disulfonsäure. Aus diazotirter o-Toluidin-m-Disulfonsäure mit HJ bei 135° (218).

Chlorid. Prismen. Schmp. 132°. Amid. Blättchen. Schmp. über 260°.

Toluoltrisulfonsäure, $C_7H_5(SO_3H)_3$. Beim Erhitzen von α-toluoldisulfonsaurem Kali mit SO_3HCl im Ueberschuss bei 240° (219). Nadeln mit $3H_2O$. Gut krystallisirte Salze.

Chlorid. Tafeln. Schmp. 153° (219). Amid. Schmp. über 300°. Mikroskopisches Krystallin.

Aethylbenzolsulfonsäure, $C_2H_5C_6H_4SO_3H$. Aus Aethylbenzol und rauchender H_2SO_4 (220). Ka-Salz krystallisirt.

Amid, Schmp. 108° (220).

(1:2:3)-Xylolsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$, aus 1:2:3:6-Chlorderivat mit Na-Amalgam (221).

Amid. Krystallkörner.

(1:2:4-Xylolsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$, aus Xylol mit warmer H_2SO_4 (222). Tafeln. Salze (223). Imid giebt oxydirt Sulfamintoluylsäure.

Chlorid. Prismen. Schmp. 51° (222). Amid. Krystalle. Schmp. 144° (222).

(1:3:2)-Xylolsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$. Mit rauchender H_2SO_4 aus Xylol (223).

Chlorid, ölig. Amid, Nadeln. Schmp. 95°.

(1:3:4)-Xylolsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$, neben der vorigen (223).

Chlorid krystallisirt. Schmp. 34°. Amid, Nadeln. Schmp. 137°.

p-Xylolsulfonsäure. Beim Lösen von p-Xylol in rauchender H_2SO_4 (224).

Normalpropylbenzolsulfonsäure, $C_3H_7C_6H_4SO_3H$ (225). Amid, fischschuppenartig. Schmp. 110° (225).

p-Cumolsulfonsäure, $C_9H_4(HSO_3)$. Aus Cumol und H_2SO_4 bei 100° (226).

Amid, Blätter. Schmp. 107°.

β-Cumolsulfonsäure, $C_9H_4(HSO_3)$, entsteht neben voriger. Nadeln, sehr zerfliesslich (226).

Chlorid, dickflüssig (227). Amid, Nadeln. Schmp. 127° (227).

Aethyltoluolsulfonsäuren, $(CH_3)(C_2H_5)C_6H_3(SO_3H)$ (228).

v-Trimethylbenzolsulfonsäure, $(CH_3)_3C_6H_2(SO_3H)$ (229).

Pseudocumolsulfonsäuren, $(CH_3)_3C_6H_2(SO_3H)$ (230).

Mesitylensulfonsäure, $(CH_3)_3C_6H_2(SO_3H)$ (231).

Pseudocumolsulfonsäure (1:2:4:5). $C_6H_2(CH_3)_3SO_3H$ (232).

Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{14}$ (233).

Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{16}$ (234).

Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe, $C_{12}H_{18}$ (235). — $C_{13}H_{20}$ (236). — $C_{14}H_{22}$ (237). Höhere Reihen (238).

Thiosulfonsäuren (239).

Benzolthiosulfonsäure, $C_6H_5SO_2SH$ (240).

Aethylester aus Kalisalzen C_2H_5Br. Oel.

p-Toluolthiosulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_2SH$. Freie Säure unbeständig; verliert wie alle Thiosulfonsäuren leicht Schwefel und geht in die Sulfinsäure über.

Digitized by Google

Aethylester, wie das Benzolderivat (241).

Phenyldisulfoxyd, $C_6H_5SO_2SC_6H_5$ (242). Nadeln. Schmp. 45° (243).

Halogensulfonsäurederivate.

p-Fluorbenzolsulfonsäure, $C_6H_4Fl(SO_3H)$ (244).

Monochlorbenzolsulfonsäure, $C_6H_4Cl(SO_3H)$ (245). Aus den Diazoprodukten der Amidosulfonsäuren.

o-Chlorid, Schmp. 28·5°. Amid, Schmp. 188° (246).

p-Chlorid, Schmp. 53°. Amid, Schmp. 143° (247).

m-Chlorid, Oel. Amid, Schmp. 148° (245).

Dichlorbenzolsulfonsäuren und Trichlorbenzolsulfonsäuren aus den entsprechenden Halogenbenzolen mit H_2SO_4 im Rohr (248).

Monobrombenzolsulfonsäuren, $C_6H_4Br(SO_3H)$ (249).

Monobrombenzoldisulfonsäuren, $C_6H_3Br(SO_3H)_2$ (150).

Bibrombenzolsulfonsäuren, $C_6H_3Br_2(SO_3H)$.

Orthodibrombenzolsäurederivate (251), m-Dibromderivate (252), p-Dibromderivate (253).

Tribrom- (254), Tetrabrom- (255), Pentabrom- (256) Benzolsulfonsäuren.

Jodbenzolsulfonsäuren, $C_6H_4J(SO_3H)$ (257).

Monochlortoluolsulfonsäuren, $C_7H_6Cl(HSO_3)$ (258).

Monobromtoluolsulfonsäuren, $C_7H_6Br(HSO_3)$ (259).

Brombenzylsulfonsäuren, $C_6H_5BrCH_2(HSO_3)$ (260).

Bromtoluoldisulfonsäuren, $C_7H_5Br_2(HSO_3)$ (261).

Jodtoluolsulfonsäuren (mono- und di-) (262).

Chlorxylolsulfonsäuren (263) und Brom- (mono- und di-) Sulfonsäuren (264).

Halogencumolsulfonsäuren (265), Halogencymolsulfonsäuren (266) sind ebenfalls in geringer Menge bekannt.

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffsulfonsäuren.

Alle drei isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren entstehen, und zwar die m-Säure in grösster Menge, beim Nitriren von Benzolsulfonsäure; man trennt sie durch fractionirte Krystallisation der Bariumsalze (267). Die Säuren geben, wie alle Nitroderivate aromatischer Kerne, beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge zuerst ihre Azo-, dann ihre Hydrazoderivate, die sich durch Mineralsäuren in Benzidinabkömmlinge umlagern.

o-Nitrobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(NO_2)(SO_3H)$. Salze gut charakterisirt (Kalisalz sehr schwer löslich.)

Chlorid, $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$. Prismen. Schmp. 670° (268).

Amid, $C_6H_4(NO_2)SO_2NH$. Nadeln. Schmp. 186° (268).

m-Nitrobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(NO_2)HSO_3$. Als Hauptprodukt neben der o-Säure (267). Salze gut charakterisirt (269).

Chlorid, $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$. Säulen, Schmp. 60·5°. Giebt reducirt $C_6H_4(NH_2)HS$ (270).

Amid, $C_6H_4(NH_2)SO_2NH$. Prismen. Schmp. 171° (268).

p-Nitrobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(NO_2)HSO_3$. Sehr gut krystallisirt (271).

Amid, Nadeln. Schmp. 131°. Chlorid, rothes Oel (271).

α-Nitrobenzoldisulfonsäure, $C_6H_3(HSO_3)_2NO_2$, 1:3:5. Neben der β-Säure aus m-Benzoldisulfonsäure und heisser, concentrirter HNO_3. Nadeln (272).

Chlorid, $C_6H_3(SO_2Cl_2)_2NO_2$. Schmp. 96° (272).

Amid, $C_6H_3(SO_2NH_2)_2NO_2$. Schmp. 242° (272).

Digitized by Google

β-Nitrobenzoldisulfonsäure, $C_6H_3(HSO_3)_2NO_2$, 1:3:4. Syrup.

Chlorid, Oel; Amid, braunes Harz.

Ueber ein drittes Isomeres (273).

Dinitrobenzolsulfonsäuren, $C_6H_3(NO_2)_2HSO_3$ (274).

o-Säure, Chlorid, Warzen. Schmp. 89°.

Amid, Nadeln. Schmp. 238°.

m-Derivat (275).

o-p-Sulfonsäure (276), Chlorid. Schmp. 102°. Amid, Schmp. 154°.

Dinitrobenzoldisulfonsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(HSO_3)_2$ (277). Aus Pikrylchlorid und festem $NaHSO_3$. Krystallinisch. Chlorid, Tafeln. Amid, Nadeln, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Chlornitrobenzolsulfonsäure, $C_6H_3Cl(NO_2)HSO_3H$ (278), ferner Chlornitobenzoldisulfonsäuren (279).

Bromnitrobenzolsulfonsäuren (280) und mehrmals bromirte Nitrobenzolsulfonsäuren (281).

o-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_3H$, 1:2:6. Aus o-Nitrotoluol und rauchender H_2SO_4 bei 155° (282). Chlorid, Schmp. 36°.

o-Nitrotoluol-(r)m-Sulfonsäure (1:2:3). Aus p-Toluidinsulfonsäure. Chlorid, Schmp. 58·5°. Amid, Schmp. 163·5° (284).

o-Nitrotoluol-(α-)m-Sulfonsäure (1:2:5). Aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure (284).

Chlorid, Prismen. Schmp. 50°. Amid, Nadeln. Schmp. 133·1°.

o-Nitrotoluol-p-Sulfonsäure (1:2:4). Neben der 1:2:6-Säure, ferner aus p-Toluolsulfonsäure (285).

Chlorid, Oel (286). Amid, Säulen. (128°).

m-Nitrotoluolsulfonsäuren (287).

p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure (1:4:2) (288). Gut krystallisirte Salze.

Chlorid, Tafeln. Schmp. 44°. Amid, Nadeln. Schmp. 186° (289).

Nitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_4(NO_2)CH_2HSO_3$. Aus benzylsulfonsaurem Ba und rauchender HNO_3 (290).

p-Nitrobenzylsulfamid, $C_6H_4(NO_2)CH_2SO_2NH_2$. Prismen. Schmp. 104°.

Nitrotoluoldisulfonsäuren, $C_6H_2(NO_2)CH_3(SO_3H)_2$ (291).

Dinitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2SO_3H$ (292).

Chlorderivate von Nitrotoluolsulfonsäuren (293) und Bromderivate (294) sind gleichfalls bekannt.

Nitroxylolsulfonsäure $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)HSO_3$ 1:2:3:4, entsteht neben Isomeren aus α-Xylolsulfonsäure und rauchender HNO_3 (295).

(v)-Chlorid. Schmp. 96°. Säulen. (v)-Amid. Schmp. 171°. Nadeln.

(α-)(1:2:4:5)-Chlorid. Schmp. 97°. Blätter (296). (α)-Amid. Schmp. 108°. Nadeln.

(s)(1:2:4:6)-Amid. Schmp. 187° (297).

Dinitroxylolsulfonsäure, $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2SO_3H$ (298).

Bromnitroxylolsulfonsäure, $(CH_3)_2C_6HBr(NO_2)SO_3H$. 5:4:3:6 (299).

Sulfonsäuren der Diazokörper.

Unter Artikel: »Diazoverbindungen« behandelt (301).

Azoxybenzolsulfonsäuren (301a).

Azoderivate der Sulfonsäuren.

Unter Artikel: »Azokörper« behandelt.

Azobenzol- (mono- und di-) Sulfonsäuren (302).

Digitized by Google

Amidoazobenzolsulfonsäuren (303).
Oxyazobenzolsulfonsäuren (304).
Azobenzolfarbstoffsulfonsäuren siehe unter »Azofarbstoffe«.

Hydrazobenzolsulfonsäuren.

m-Hydrazobenzoldisulfonsäure, $C_{12}H_{10}N_2(HSO_3)_2$. Durch Reduction des m-nitrobenzolsulfonsauren Kalis mit Zinkstaub, lagert sich mit Salzsäure in Benzidindisulfonsäure um (s. d.) (305). Prismen, welche beim Erhitzen verkohlen.

Chlorid nicht erhalten. Amid, Prismen (206).

Diazohydrazophenoldisulfonsäure, $OH \cdot C_6H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{<SO_3>}{<NH>} N - N \genfrac{}{}{0pt}{}{<SO_3>}{<NH>} C_6H_3 \cdot OH$. Aus dem K-Salz des vorigen mit N_2O_3 (303). Tafeln. Verpufft bei 94°.

Hydrazinhydrazophenoldisulfinsäure, $SO_3H \cdot C_6H_3 \cdot (OH)NH - NH(OH)C_6H_3 \cdot HSO_3$ (mit Brücke $\searrow N - NH_2 \swarrow$ zwischen den NH-Gruppen). Aus voriger mit $SnCl_2$ (308).

Hydrazobenzoltetrasulfonsäure, $[(SO_3H)_2C_6H_3]_2N_2H_2$ (309).
Halogenderivate (310).
Amidohydrazobenzolsulfonsäure, $NH_2C_6H_4NH - NHC_6H_4HSO_3$ (311).

Hxdrazinsulfonsäuren.

p-Hydrazinbenzolsulfonsäure, $C_6H_4(NH \cdot NH_2)HSO_3$ (312).
Nitro- und Amidoderivate (313).
Phenylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_5NHNHSO_3H$ (314).
Hydrazintoluolsulfonsäuren (315).
Hydrazinphenolsulfonsäuren (316).

Amidosulfonsäuren.

Entstehen aus den Basen mit rauchender H_2SO_4 oder durch Reduction der Nitrosulfonsäuren. Gut krystallisirt, an Luft sich röthend, von N_2O_3 diazotirt. Cl und Br verdrängen oft leicht die Sulfongruppe.

o-Anilinsulfonsäure, $C_6H_4(NH_2)HSO_3$. Aus der o-Nitrosulfonsäure (317). Rhomboëder oder Säulen ($+ \frac{1}{2}H_2O$). Gut krystallisirende Salze (318).

m-Anilinsulfonsäure, $C_6H_4(NH_2)HSO_3$. Aus der m-Nitrosäure (319). Nadeln. Br erzeugt Br-Sulfonsäure, im Ueberschuss Bromanil (320).

Amid, $C_6H_4(NH_2)SO_2NH_2$. Aus dem Nitroamid mit NH_4HS (321). Blätter. Schmp. 192° (322).

(p)-Sulfanilsäure, $C_6H_4(NH_2)HSO_3$. Aus Anilin und rauchender H_2SO_4 (323). Aus Säureaniliden und concentrirter H_2SO_4 (324). Aus äthylschwefelsaurem Anilin (435). Gute Krystalle. Ueber Reactionen etc. s. (326).

(p)-Acetanilidsulfonsäure, $C_6H_4(NHC_2H_3O)HSO_3$. Aus Sulfanilsäure und Acetanhydrid (327).

α-Anilin-o-Disulfonsäure (328).
α-Anilin-m-Disulfonsäure (329).
β-Anilin-m-Disulfonsäure (330).
Chloranilinsulfonsäuren (311).

o-Bromanilinsulfonsäure, $C_6H_3Br(NH_2)HSO_3$ (2:1:5). Aus o-Bromanilin und rauchender H_2SO_4 (332). Krystalle, ebenso Salze.

p-Bromanilin-o-Sulfonsäure (4:1:2). Aus Brom und o-anilinsulfonsaurem Ba (333). Prismen.

p-Bromanilin-m-Sulfonsäure (4:1:3). Aus neutraler o-Brombenzolsulfonsäure (334). Krystallisirt.

Bromanilindisulfonsäuren, $C_6H_2Br(NH_2)(HSO_3)_2$ (335).

Dibromanilinsulfonsäuren (336), (3:4:1:6), (2:4:1:6) (337), (2:4:1:5) (338) (2:6:1:4) (339), (2:5:1:3) (340).

Dibromanilindisulfonsäuren, $C_6H_2Br_2(NH_2)(HSO_3)_2$ (341).

Tribromanilinsulfonsäuren, $C_6HBr_3(NH_2)HSO_3$, (2:3:4:1:6) (342), (2:3:6:1:5) (343), (2:4:6:1:3) (344).

Tetrabromanilinsulfonsäuren, $C_6Br_4(NH_2)HSO_3$ (345).

o-Nitranilinsulfonsäure, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)HSO_3$ (1:3:4). Aus NH_3 und p-Brom-m-Nitrobenzolsulfonsäure (346).

Chlorid, Tafeln. Schmp. 59°.

Amid, Nadeln (hellgelb). Schmp. 155°.

m-Nitranilinsulfonsäure, aus m-Nitranilin und rauchender H_2SO_4 bei 160° (347).

p-Nitranilinsulfonsäure (1:3:4), neben der o-Säure in kleiner Menge (348).

m-Nitranilinsulfonsäure, $NH_2(C_6H_2)NO_2(HSO_3)_2$. Aus m-Dinitrobenzoldisulfonsäure (349).

Einige Sulfonsäuren alkylirter Aniline (350) sind ebenfalls bekannt.

o-Toluidin-(v-)m-Sulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)HSO_3$ (1:2:3). Aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure (351). Nadeln.

(α)-Toluidin-(m-)Sulfonsäure (1:2:5). Aus o-Toluidin und rauchender H_2SO_4 bei 170° (352) oder Vitriolöl bei 220° (453).

o-Toluidin-(p-)Sulfonsäure (1:2:4), aus o-Nitro-(o)-Toluolsulfonsäure (354).

o-Toluidin-m-disulfonsäure, $CH_3C_6H_2(NH_2)(HSO_3)_2$ (1:2:3:5). Aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure und rauchendem H_2SO_4 bei 160° (355). Nadeln.

m-Toluidin-o-Sulfonsäure (1:2:3). Aus m-Toluidin und rauchender H_2SO_4 bei 171° (256). Tafeln.

m-Toluidin-p-Sulfonsäure. Aus o-Brom-p-Toluolsulfonsäure (357). Nadeln.

m-Toluidindisulfonsäure. Aus m-Toluidin und rauchender H_2SO_4 (358).

p-Toluidin-o-Sulfonsäure (1:4:2). Aus p-Toluidin und rauchender H_2SO_4 (359). Rhomboëder. Amid (360).

p-Toluidin-m-Sulfonsäure (1:4:3), entsteht neben voriger (361).

p-Toluidin-o-o-disulfonsäure (1:2:4:6) (362).

p-Toluidin-m-o-disulfonsäure (1:2:3:4) (363).

Toluidinsulfonsäuren unbekannter Constitution (364).

Halogentoluidinsulfonsäuren (365).

Nitrotoluidinsulfonsäuren (366).

Thiotoluidinsulfonsäuren (367).

Benzylaminsulfonsäuren (368).

Xylidinsulfonsäuren (369) und Halogenxylidinsulfonsäuren (370).

Amidomesitylensulfonsäuren (371).

Cymidinsulfonsäuren (372).

Phenolsulfonsäuren.

o-Phenolsulfonsäure. Aus Phenol und concentrirter H_2SO_4 in Kälte, in Hitze in p-Säure umgelagert (373, 374). Salze gut krystallisirt (375).

m-Säure aus m-benzoldisulfonsaurem Kali mit Aetzkali bei 175° (376). Nadeln (mit $2H_2O$) (377).

Digitized by Google

p-Säure. Neben der ersten, allein in der Hitze (373). Syrup. Salze (378). Amidobenzolsalze (379).

Phenolsulfonsäurephenyläther, $OHC_6H_4SO_3C_6H_5$. Aus SO_3HCl und Phenol (380). Syrup; mit Wasser sofort verseift.

Phenolsulfonsäureanhydrid, $(SO_3H)C_6H_4OSO_2C_6H_4(OH)$. Aus Phenolsulfonsäure mit $POCl_3$ (381). Einbasische Säure.

Acetat aus Phenolsulfosäureanhydrid und Acetanhydrid (381). Gelbes Pulver.

α-Phenoldisulfonsäure, $C_6H_3(OH)(HSO_3)_2$ (1:2:4). Aus Phenol mit H_2SO_4 in Hitze (383). Warzen; Salze gut krystallisirt (384).

β-Phenoldisulfonsäure. Aus Phenoltrisulfonsäure und KOH bei 150° (385). Syrup.

Phenoltrisulfonsäure, $C_6H_2(OH)(HSO_3)_3$ (1:2:4:6). Aus Phenol und Vitriolöl mit P_2O_5 bei 180° (386). Aus Oxysulfobenzid (387). Zerfliessliche Prismen.

Phenoltetrasulfonsäure, $C_6H(OH)(HSO_3)_4$. Aus Phenol und rauchender H_2SO_4 bei 200° (388).

Anisolsulfonsäuren, $CH_3OC_6H_4HSO_3$. Aus Anisol und H_2SO_4 (389). 2 Isomere (390).

Anisoldisulfonsäure. Aus Anisol und Anissäure mit rauchender H_2SO_4 (391).

Phenetolsulfonsäure, $C_2H_5OC_6H_4HSO_3$. Aus phenolsulfonsaurem Kali mittelst Aethyljodid (392).

Phenetoldisulfonsäuren. Aus diazobenzoldisulfonsaurem Kali mit Alkohol unter Druck (393). Nadeln, sehr zerfliesslich.

Aethylendiphenolsulfonsäure (394), $C_2H_4(OC_6H_4SO_3H)_2$.

Phenyloxydisulfonsäure (395), $O(C_6H_4SO_3H)_2$.

Chlorphenolsulfonsäuren, $C_6H_3Cl(OH)HSO_3$.

α-Säure (396), β-Säure (397), γ-Säure (398), δ-Säure (399).

γ-Chlorphenetolsulfonsäure (400).

Chlorphenoldisulfonsäure (401).

Dichlorphenolsulfonsäuren (402) (4:2:1:6), (6:2:1:4) (403).

Trichlorphenolsulfonsäure (404).

Bromphenolsulfonsäuren (405).

Bromphenoldisulfonsäuren (406).

Dibromphenylsulfonsäuren (407).

p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure, $C_6H_3(OH)(SO_3H)NO_2$ (1:2:4). Aus p-Nitrophenol und rauchender H_2SO_4 (408). Rothe, zerfliessliche Prismen. Salze (409).

o-Nitro-p-Phenolsulfonsäure (1:4:2). Aus o-Nitrophenol und rauchender H_2SO_4 (410). Nadeln. Schmp. 51° (+ 3 H_2O), wasserfrei bei 122° (411). Salze gut krystallisirt.

Nitrophenoldisulfonsäure (412).

Dinitrophenolsulfinsäure (413), Trinitroderivat (413a).

Halogennitrophenolsulfonsäuren.

Chlorderivate (414), Bromderivate (415), Jodderivate (416).

p-Amidophenol-o-Sulfonsäure, $C_6H_3(OH)NH_2(SO_3H)$. Aus Chinonchloramid (417) oder der entsprechenden Nitrosulfosäure (418).

o-Amidophenol-p-Sulfonsäure. Aus o-Amidophenol oder der entsprechenden Nitrosäure (419).

Amidophenoldisulfonsäuren (420).

Chloramidophenoldisulfonsäuren (421).

o-Kresolsulfonsäuren (1:2:5) (422). — (1:2:4) (423). — Isomere (424).

Digitized by Google

Aethylderivate derselben (425).

o-Kresoldisulfonsäure (1:2:3:5) (426).

m-Kresolsulfonsäure (427).

p-Kresolsulfonsäuren (1:2:4) (428). — (1:3:4) (429).

Aethanderivate (430).

Halogenkresolsulfonsäure (431).

p-Kresoldisulfonsäuren (432).

Xylenolsulfonsäuren, $C_8H_{10}SO_4$ (433).

Cumenolsulfonsäuren, $C_9H_{12}SO_4$ (434).

Sulfonsäuren, $C_{10}H_{14}SO_4$ (435).

Benzylphenolsulfonsäuren (436).

Brenzkatechinsulfonsäuren (437).

Resorcinsulfonsäuren (438).

Hydrochinonsulfonsäuren (439).

Orcinsulfonsäure (440).

Pyrogallolsulfonsäure (441), $C_6H_2(OH)_3HSO_3$, aus Pyrogallol und rauchender H_2SO_4 (442). Hygroskopische Krystalle.

Pyrogalloldisulfonsäure (443).

Phloroglucinsulfonsäure (444).

Diazophenolsulfonsäuren (445).

Benzoylisoäthionsäure (445a).

Aldehydsulfonsäuren.

m-Benzaldehydsulfonsäure, $C_6H_4(CHO)HSO_3$ (446).

Ketonsulfonsäuren.

Acetophenonsulfonsäure, $CH_3COC_6H_4(HSO_3)$ (447).

Benzophenonsulfonsäure, $CO:(C_6H_4HSO_3)_2$ (447a).

Chinonsulfonsäuren.

Chinon- (oxy- und chlor-) Sulfonsäuren (448).

Sulfocarbonsäuren.

o-Sulfobenzoësäure, $C_6H_4(COOH)(SO_3H)$. Aus o-Toluolsulfonamid mit $KMnO_4$ (449). Aus dem Anhydrid der o-Sulfaminbenzoësäure (450). Aus o-Diazoamidobenzoësäure mit SO_2 (451). Grosse, monokline Tafeln. Schmp. 240°. Salze gut krystallisirt (452).

o-Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4(COOH)(SO_2NH_2)$. Aus o-Toluolsulfamid durch Oxydation mit alkalischem rothem Blutlaugensalz (453). Nadeln oder Prismen. Schmp. 160°, schmeckt nicht süss. Salze (454).

o-Sulfaminsäureäthylester. Nach der gewöhnlichen Methode mit HCl-Gas. Schmp. 83° (455).

Anhydrid (Saccharin), $C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}NH$. Neben der Säure entstehend (455). Krystalle. Schmp. 220. Sublimirbar. Schmeckt sehr süss.

Aethylderivat, $C_6H_4{<}^{SO_2}_{CO}{>}NC_2H_5$ (456). Nadeln. Schmp. 93°. Geschmacklos.

o-Aethylamidosulfobenzoësäure, $NHC_2H_5C_6H_4COOHSO_3$. Aus vorigem mit alkoholischem Kali (457). Nadeln. Schmp. 116°.

m-Sulfobenzoësäure, $C_6H_4(COOH)(SO_3H)$. Aus Benzoësäure und SO_3 neben wenig p-Säure (458). Mit SO_2 aus Diazo-m-Amidobenzoësäure (459). Aus Benzoylchlorid und Vitriolöl (460). Darstellung (461). Zerfliessliche Krystalle. Salze (462).

Digitized by Google

Sulfobenzoësäuresalze und Schwefelsäureester (463).

Verbindungen mit Alkylsulfaten (464).

Monoäthylester, $SO_3HC_6H_4COOC_2H_5$. Aus Chlorid und alkoholischem NH_3 (465, 466).

Diäthylester, $SO_3C_2H_5C_6H_4COOC_2H_5$. Aus Chlorid und Alkohol als Syrup (467).

Sulfobenzoëchlorid, $COClC_6H_4SO_2Cl$. Gelbbraunes Oel, nicht destillirbar, dabei SO_2 abspaltend (468).

Sulfobenzolsemichlorid, $C_7H_5O_4Cl$ (469).

Sulfobenzolbenzoëanhydrid, $C_7H_5O_2C_7H_4O(SO_3H)$ (470).

Benzamidsulfonsäure, $NH_2COC_6H_4SO_3H$ (471). Krystalle.

m-Sulfaminbenzoësäure, $NH_2SO_2C_6H_4COOH$ (472). Aus Sulfobenzamid und KOH bei 160° (472). Schuppen. Schmp. 246°.

Aethylester, $NH_2SO_2C_6H_4COOC_2H_5$, Aus Ag-Salz und Aethyljodid. Krystalle (473).

Chlorid, $NH_2SO_2C_6H_4COCl$ (474).

Amid, $NH_2SO_2C_6H_4CONH_2$ (475). Aus Chlorid und NH_3.

p-Sulfobenzoësäure, $C_6H_4(COOH)(SO_3H)$. Neben der m-Säure in geringer Menge (476). Aus (m)-Toluolsulfonsäure durch Oxydation (477).

p-Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4(COOH)SO_2NH_2$. Aus p-Toluolsulfamid durch Oxydation. Prismen. Zersetzt sich bei 280°.

Aethylester, $C_7H_9NSO_4C_2H_5$ (478).

(s-m)-Disulfobenzoësäure, $C_6H_3(COOH)(SO_3H)_2$, 1:3:5 (479).

(a-m)-Disulfobenzoësäure (1:2:4) (480).

Disulfaminbenzoësäure, $(NH_2SO_2)_2C_6H_3COOH$ (481).

Anhydrid, $C_6H_4NH_2SO_2CO$ (482).
SO_2NH

Sulfaminsulfobenzoësäure, $NH_2SO_2 \cdot C_6H_3(HSO_3)COOH$, 4:2:1 (483).

Chlorsulfobenzoësäuren.

o-Säure (484), m-Säure (485), p-Säure (486).

s-Brombenzoë-m-Sulfonsäure (487).

m-Bromsulfobenzoësäure (488).

p-Brom-o-Sulfobenzoësäure (489).

Sulfaminbrombenzoëanhydrid, $NHSO_2C_6H_3BrCO$ (490).

p-Brom-m-Sulfobenzoësäure (491).

p-Bromsulfobenzoësäure (492).

Andere bromirte Sulfobenzoësäurederivate (493).

p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure (494).

p-Nitro-o-Sulfaminsäure (495).

p-Nitrobenzoësulfimid (496).

Nitro-m-Benzoësulfonsäure (497).

o-Nitro-p-Sulfobenzoësäure (498).

m-Nitro-p Sulfobenzoësäure (499).

p-Amido-o-Sulfobenzoësäure (500).

p-Sulfaminsäure (501).

p-Amidobenzoësäure (502).

p-Amido-o-Benzoësulfimid.

o-Amido-p-Sulfobenzoësäure (503).

m-Amido-p-Sulfobenzoësäure (504).

Sulfotoluylsäuren (505).

Sulfohydrozimmtsäuren (506).

Sulfophenylpropionsäuren (506).

Digitized by Google

Tyrosinsulfonsäure (507).
Atronylensulfonsäure (508).
Sulfosalicylsäure, $OHC_6H_3(COOH)SO_3H$. Aus der Säure und SO_3 (509) oder mit Vitriolöl in Hitze (510).
Nitro- und Amidoderivate sind bekannt (511).
Sulfo-(m-)-Oxybenzoësäuren (512).
Sulfo-(p)-Oxybenzoësäure: Sulfanissäure (513).
Sulfophtalsäuren, $C_6H_3(COOH)_2SO_3H$ (514).
Isoreihe (515). — Terephtalreihe (516).
Terephtalsulfimid (517).
Phtalidsulfonsäuren (518).
Hemimellithsulfonsäure (519).
Trimellithsulfonsäure (520).
Trimesinsulfonsäure (521).

Sulfoderivate ungesättigter Benzolabkömmlinge.

Sulfozimmtsäure(m-). Neben der p-Säure mittelst SO_3 oder auch H_2SO_4 (522). Krystalle, bei 80° zersetzt.
Sulfozimmtsäure(p-). Grosse Prismen.
Sulfaminzimmtsäure (523).
Hydrazinzimmtsulfonsäure (524).

Diphenylsulfonsäuren.

Diphenylsulfonsäuren (525).
o-Tolidindisulfonsäure (526).
Diphenyl- und Triphenylmethansulfonsäure (526a).

Indolgruppe.

Indolindisulfonsäure (522).
Isatinsulfonsäure (528).
Indindisulfonsäuren (529).
Indigo- (mono- und di-) Sulfonsäure (530).

Naphtalinderivate.

Bei »Naphtalin« bereits erledigt.

Anthracenderivate.

S. Artikel »Anthracen«.

Phenanthrenderivate.

S. Artikel »Phenantren«.

Sulfonsäuren von Pyrazolderivaten (565).

(1-)Phenyl-(3-)Methyl-Pyrazolon(Bz)-Sulfonsäure, $SO_3H - C_6H_4 - C_3H_2N_2O - CH_3$. Aus dem Pyrazolon mit rauchender H_2SO_4 bei 100° oder oder concentrirter H_2SO_4 bei 200°. Weisses Pulver.
Salze. Derivate. Chloride.
Bispyrazolondisulfonsäure und Pyrazolblausäure.
Antipyrinsulfonsäure, $C_6H_4(HSO_3)C_3H \cdot N_2O:(CH_3)_2$. Aus Antipyrin und rauchender H_2SO_4 bei 140°. Glasartig. Salze.
Bisantipyrinsulfonsäure,

$$C_6H_4(HSO_3)\underline{C_2ON_2:(CH_3)_2(CH_3)_2:C_2}ON_2 \cdot C_6H_4(HSO_3).$$

Aus Bisantipyrin und rauchender H_2SO_4 bei 100°. Weiss.

Digitized by Google

Die Sulfonsäuren zeigen völlig den Charakter der Benzolsulfonsäuren. Brom eerdrängt die Gruppe (HSO_3) ziemlich leicht.

Pyridinderivate.

Pyridinsulfonsäuren (566).

Chinolinderivate.

S. Artikel »Chinolin«.

Alkaloidsulfonsäuren.

S. Artikel »Alkaloïde«.

Sulfonacrotid (573).

Atropasulfonsäure (574).

Strychninsulfonsäuren (575).

Chinasulfonsäuren (576).

Zum Schlusse seien noch folgende Säuren erwähnt.

Naphtophenazinsulfonsäure (577).

Sulfocamphersäure (578).

Albuminsulfonsäure (579).

Oxyprotsulfonsäure (580).

RÜGHEIMER und VON ROTHENBURG.

Digitized by Google

T

Tantal.*) Die Mineralien, welche Tantal und Niob als wesentliche Bestandtheile enthalten, sind auf wenige Punkte der Erde beschränkt und haben sich auch an diesen Stellen niemals in grösseren Mengen vorgefunden. Sie finden sich in Abo Laen, Haliko Haerad und Kimito in Finnland, in Ytterby in Schweden, in Bodenmais in Bayern, im Ilmengebirge in Sibirien, in Limoges in Frankreich, in den Staaten Massachusets, Connecticut, New-Hampshire in Nord-Amerika und in Grönland. Die Geschichte der Erforschung der Tantalmineralien beginnt mit der Entdeckung ECKEBERG's (1), welcher im Jahre 1802 in einigen schwedischen Fossilien ein neues Metall nachwies, das zugleich mit der Ytterde vorkam; dasselbe zeichnete sich durch seine Unlöslichkeit in allen Säuren aus. Um auf dieses Unvermögen, mitten im Ueberflusse von Säuren etwas von demselben aufzunehmen, anzuspielen, nannte er es Tantalum nach Tantalos, von dem die hellenische Mythologie berichtet; das Erz, welches aus Tantalum und Eisen bestand, nannte er Tantalit und dasjenige, welches neben diesen beiden Elementen Yttererde enthielt, Yttrotantalit.

Im Jahre 1801 hatte bereits HATCHETT (2) in einem Mineral aus Massachuset, dem späteren Columbit, das Oxyd eines neuen Metalles, das Columbium,

---

*) 1) ECKEBERG, CRELL's chem. Ann. 1803, Bd. 1; SCHER, Journ. 9, pag. 597. 2) HATCHETT, CRELLE's chem. Ann. 1802, Bd. 1. 3) WOLLASTON, SCHWEIGG. Journ. 1, pag. 250. 4) KLAPROTH, Beiträge 5, pag. 1. 5) SCHWEIGG. Journ. 16, pag. 437; BERZELIUS, Afhandl. i. Fys. Kem. och Min 4, pag. 148, 252 u. 262; 6; pag. 237. 6) POGG. Ann. 63, pag. 317; 105, pag. 85; 118, pag. 339 u. 406; 144, pag. 63 ff; 107, pag. 374; 122, pag. 604; 101, pag. 625; 99, pag. 617; Journ. f. pr Chem. 70. pag. 193; 103, pag. 127 u. a. m. 7) POGG. Ann. 144, pag. 72 ff. 8) POGG. Ann. 144, pag. 64 ff. 9) LAURENCE SMITH, Americ. Chem. Journ. 5, pag. 44—51. 10) Ders., Chem. News 51, pag. 289—291 u. 304—307. 11) Sitzungsberichte der bair. Academie d. Wissenschaften, Bd. 13, pag. 436—448 (KARL HAUSHOFER). 12) POGG. Ann. 99, pag. 69. 13) POGG. Ann. 4, pag. 6. 14) Arch. des sc., Févr. 1868. 15) Arch. des sc., Juin 1866. 16) POGG. Ann. 100, pag. 417. 17) Compt. rend. T. 56, pag. 894. 18) Compt. rend. T. 103, pag. 1074. 19) Compt. rend. T. 105, pag. 1260. 20) SCHWEIGG. Journ., Bd. 16, pag. 438. 21) POGG. Ann., Bd. 90, pag. 456. 22) POGG. Ann., Bd. 99, pag. 75. 23) Compt. rend. T. 56, pag. 894. 24) GILB. Ann., Bd. 73, pag. 139. 25) POGG. Ann., Bd. 99, pag. 575. 26) POGG. Ann., Bd. 100, pag. 145. 27) Compt. rend. 81, pag. 266 u. 1266; 82, pag. 1195. 28) Bull. soc. chim. 25, pag. 206. 29) Compt. rend. 104, pag. 11. KRÜSS, Zeitschr. f. anorganische Chem. (2) 1, pag. 24.

Digitized by Google

gefunden; während WOLLASTON (3) nachwies, dass Columbiumoxyd und Tantaloxyd, welches gewöhnlich Tantalsäure genannt wurde, identisch seien, wurden die Untersuchungen von ECKEBERG durch KLAPROTH (4) bestätigt; die chemischen Eigenschaften der schwedischen und finnischen Mineralien wurden sodann durch BERZELIUS (5) erforscht, welcher die Methode der Zerlegung dieser Körper durch saures schwefelsaures Kali erfand. Mit der Erforschung weiterer im Laufe der Zeit aufgefundener Tantalmineralien wie des Uranotantalit, des Fergusonit, Aeschynit, Tyrit u. a. m. beschäftigte sich später WÖHLER, HARTWALL, HERMANN, SCHEERER, N. und A. NORDENSKJÖLD und HEINRICH ROSE, welcher seit 1840, länger als 20 Jahre sich der Untersuchung des Tantals und Niobs unterzogen hatte; gleichzeitig mit ROSE haben an diesen Arbeiten MARIGNAC, BLOMSTRAND und DEVILLE Theil genommen. —

Analysen der Mineralien (6).

Der finnische Tantalit enthält nach RAMMELSBERG zwischen 73—76 % Tantalsäure, den Gehalt an dieser geben MARIGNAC und HERMANN (7) zwischen 65·6 und 73·07 % an. Sechs andere von RAMMELSBERG untersuchte Tantalite schwanken in ihrem Gehalt an Tantalsäure zwischen 34·55 und 62·58 %.

Dem höheren Gehalt der schwereren Tantalsäure entspricht auch ein höheres Volumgewicht des Minerals, das von 6·082 auf 7·8 steigt. Nach den Analysen von MARIGNAC und DEVILLE ergiebt es sich, dass alle Tantalite isomorphe Mischungen von tantalsaurem und niobsaurem Eisenoxydul sind (7).

Die Columbite sind von MARIGNAC und BLOMSTRAND auf ihren Gehalt an Tantalsäure analysirt; sie fanden denselben sehr verschieden zwischen 13·4, — bei einem Grönländer Funde sogar nur 3·3 % — bis zu 35·4. Auch ihre Dichte nimmt mit Gehalt an Tantalsäure zu, sie liegt zwischen 5·395 und 6·06. Die Columbite (7) sind ebenfalls isomorphe Mischungen von tantalsaurem und niobsaurem Eisenoxydul, $FeTa_2O_6 + FeNb_2O_6$. Nach RAMMELSBERG kann man die Bezeichnung Tantalit für die Tantal reicheren, Columbit für die an Niob reicheren Mischungen anwenden.

Das sehr verschiedene Verhältniss des Tantalats und des Niobats in ihren isomorphen Mischungen erzeugt Unterschiede in der Ausbildung der Krystalle, so dass die Niob-reichsten Columbite die am besten krystallisirten sind (7).

Der Yttrotantalit hat nach Analysen von RAMMELSBERG durchschnittlich 40·46 % Tantal; bei dem Fergusonit, Tyrit und Bragit schwankt der Gehalt an Tantalsäure sehr bedeutend; die Analysen ergeben 6·40 %, 28·50 %, 9·14 %, 10·05 %, 46·78 %, 2·13 % (7).

Trennung von Niob und Tantal.

Um die Metallsäuren, wie H. ROSE (8) die vereinigten Säuren nannte, getrennt zu erhalten, hat dieser die fein gepulverten Mineralien mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen; die mit Wasser ausgekochten Schmelzen enthalten erstere nie rein, sondern noch mit Eisen, Zinn, Wolfram und Titan verunreinigt. RAMMELSBERG wandte zur Schmelze kohlensaures Kali an; nach Entfernung von Zinn, Wolfram und Eisen schmolz er die Metallsäuren nochmals mit saurem schwefelsaurem Kali. — Die durch die Schmelze entstehenden löslichen Sulfate der basischen Metalle (Eisen und Mangan) und die Pentoxyde (Metallsäuren) werden mit Wasser ausgelaugt, der gewaschene unlösliche Rückstand mit Schwefelammonium übergossen, wodurch man Eisen, welches noch zurückgeblieben sein könnte, in Schwefeleisen überführt, welches durch wässrige Salzsäure in Lösung gebracht wird.

LAWRENCE SMITH (9) löst 5 Grm. des bei 150° getrockneten und sehr fein gepulverten Minerals in einer Platinschale mit etwas Wasser und 8—10 Cbcm. concentrirtester Fluorwasserstoffsäure — aus rauchender Säure abdestillirt; nach vollendeter Reaction bleiben als Reactionsprodukte die Metallsäuren des Niob und Tantal, sowie Mangan- und Eisenoxyd in Lösung. Man zersetzt das mit Wasser verdünnte, fast zur Trockne eingedampfte Filtrat mit einem Ueberschuss reiner concentrirter Schwefelsäure, raucht dieselbe fast gänzlich ab, bringt den Rückstand

Digitized by Google

in etwa einen halben Liter Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind und scheidet die Metallsäuren durch mehrstündiges Kochen ab; Eisen und Mangan bleiben dabei gelöst. Nach einer weiteren Angabe (10) kocht SMITH statt mit Wasser mit 500 Cbcm. verdünnter Salpetersäure, wodurch er unlösliche Tantal- und Niobsäure erhält. Bei Columbiten und Tantaliten, welche sich schwieriger als die anderen Niobate zersetzen, muss die Aufschliessung mit rauchender Fluorwasserstoffsäure durch Erwärmen auf 90° unterstützt werden.

Nach H. ROSE (7) wird das gut ausgewaschene Gemisch von Niob- und Tantalsäure in Platingefässen mit wässriger Fluorwasserstoffsäure gelinde erwärmt:

$$Nb_2O_5 + 10HFl = 2NbFl_5 + 5H_2O.$$
$$Ta_2O_5 + 10HFl = 2TaFl_5 + 5H_2O$$

und die entstandene Lösung mit Fluorkalium vermischt; dabei fällt Kaliumtantalfluorid, K_2TaFl_7, als schwer lösliche Prismen aus, während bedeutend leichter lösliches Kaliumniobfluorid, Ka_2NiFl_7, in der Flüssigkeit bleibt. Erhitzt man Kaliumtantalfluorid mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht Fluorwasserstoffgas, es bildet sich das Pentoxyd und saures Kaliumsulfat

$$2K_2TaFl_7 + 4H_2SO_4 + 5H_2O = 4KHSO_4 + 14FlH + Ta_2O_5.$$

Das gebildete Kaliumsulfat wird in Wasser aufgelöst und das Pentoxyd bleibt als farbloses Pulver zurück.

Der Nachweis von Niob und Tantal und besonders ihre Unterscheidung in den in der Natur vorkommenden Tantalverbindungen ist, besonders wenn nur geringe Mengen von Substanz zur Verfügung stehen, sehr schwierig; K. HAUSHÖFER (11) empfiehlt zu ihrem Nachweis die Darstellung der krystallisirten Natriumsalze, welche auf zweierlei Weise zu erhalten sind: entweder man trägt das fein gepulverte Mineral in geschmolzenes, bis zur Rothgluth erhitztes Natron ein; beim Auflösen der Schmelze in Wasser bilden sich wasserhaltige, in starker Natronlauge unlösliche krystallinische Salze der Tantal- und Niobsäure — diese Krystalle erhält man auch beim Schmelzen geringer Mengen des Minerals mit kohlensaurem oder kaustischem Natron in der Platinschlinge und Auflösen der trüben Perle in einem Tropfen Wasser. — Aus den Lösungen obiger Natriumsalze in heissem Wasser krystallisiren beim Erkalten das durch MARIGNAC gefundene tantalsaure Natrium, $4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 + 25H_2O$, in scharf ausgebildeten hexagonalen Tafeln und 2. ein Salz in prismatischen Formen, welches man berechtigt ist, für das von MARIGNAC als nicht krystallisirbar bezeichnete Niobat zu betrachten. Eine zweite bessere Methode zum Nachweis beider Säuren, insbesondere für sehr geringe Substanzmengen, ist die: Man löst das Pulver in einer Perle von geschmolzener Phosphorsäure vor dem Löthrohr langsam aber vollständig auf. Wenn man das fein gepulverte Glas in etwa 3 Cbcm. heissem Wasser löst, einige Tropfen davon auf ein flaches Uhrglas bringt und mit Natronlauge übersättigt, so bilden sich genau charakterisirte Natriumsalze der beiden Säuren.

An diesen Versuch lässt sich eine Reaction zum Nachweis der beiden Säuren knüpfen: Wenn man zu der wässrigen Lösung des phosphorsauren Glases eine kleine Menge Zinkstaub und ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzufügt, so nimmt die klare Lösung in ganz kurzer Zeit eine schöne, saphirblaue Färbung an; die Gegenwart von Wolfram und Titansäure stört die Reaction nicht.

Tantal.

Das freie Element Tantal ist bis jetzt nicht bekannt; es wird mit dem Niob und dem Vanadin zu den fünfwerthigen Elementen gerechnet. Das von H. ROSE (12) erhaltene unreine Tantal leitet die Elektricität sehr gut, verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung in Tantalsäure und wird von keiner Säure, von Fluorwasserstoffsäure nur langsam, angegriffen. Dieses schwarze Pulver hatte er durch Reduction des Natriumtantalfluorid durch Natrium dargestellt; es scheint ein Gemenge von Tantal und Oxyden des Tantals zu sein.

BERZELIUS (13) reducirte Kaliumtantalfluorid durch Kalium und erhielt ein schwarzes Pulver, von dem 100 Thle. beim Erhitzen an der Luft höchstens 17 Thle. Sauerstoff aufnahmen, während 100 Thle. Tantal 22·72 Sauerstoff auf-

Digitized by Google

nehmen müssten, um das Pentoxyd zu bilden. MARIGNAC (14) hat bei seinen Versuchen, das Tantal rein darzustellen, ebenfalls nur negative Resultate erzielt.

MARIGNAC (15) bestimmte aus seinen Verbindungen das Atomgewicht des Tantal = 182, H. ROSE (12) gab für dasselbe folgende Zahlen:

191·2 166·1 178·5 172·2

welche im Mittel den Zahlen MARIGNAC's gleichkommen.

Sauerstoffverbindungen des Tantal.

Ta_2O_5, Tantalpentoxyd (Tantalsäureanhydrid, Tantalsäure). Die Darstellung desselben wurde bereits bei der Scheidung der Metallsäuren erwähnt. H. ROSE (16) hatte demselben die Formel TaO_2 gegeben, BERZELIUS (13) hatte die Formel Ta_2O_5 angenommen, MARIGNAC (14) bestimmte dieselbe als Ta_2O_5 und DEVILLE (17) bestätigte diese Formel.

Das Pentoxyd ist ein weisses Pulver, das in der Hitze schwach gelblich wird. Beim Glühen im Wasserstoffstrom erleidet das Pentoxyd keine Veränderung. Mit Säuren und Zink behandelt, entsteht keine Farbenreaction, eben so giebt es vor dem Löthrohr keine farbigen Gläser, wodurch Tantal von Niob und Titan unterschieden wird. Nach LUCIEN LEVY (18) erhält man eine Farbenreaction, wenn man zu einer schwefelsauren Lösung von Resorcin einige Stäubchen Tantalpentoxyd zusetzt und zwar entsteht eine Amethystfarbe; die Tantalsäure wird alsdann in Gegenwart anderer Körper genau charakterisirt.

H. ROSE (16) fand, dass das specifische Gewicht des Pentoxydes durch starkes Glühen zunimmt, wobei es deutlich krystallinisch wird. — Die Krystallformen des Tantalpentoxydes beschreibt MALLARD (19) an Krystallen, welche von EBELMEN dargestellt wurden als rhombische Prismen.

Sein Volumgewicht beträgt nach MARIGNAC 7·60—7·64, nach DEVILLE und TROOST 7·35.

Niedere Oxyde des Tantals.

Versuche von BERZELIUS (20) deuten die Existenz eines Tantaloxydes an, eines braunen Pulvers, welches durch Glühen des Pentoxydes im Kohlentiegel sich bildet; es dürfte ein Bioxyd von der Formel TaO_2 oder Ta_2O_4 sein, welches beim Erhitzen Sauerstoff aufnimmt und in das Pentoxyd übergeht; bei niederer Temperatur aber oxydirt es sich nicht.

Hydrate des Pentoxydes (16).

Eine wasserhaltige Tantalsäure erhält man, wenn man das Chlorid des Pentoxydes mit Wasser zersetzt oder allmählich die Feuchtigkeit der Luft anziehen lässt. Das Hydrat entsteht auch, wenn man das mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzene Pentoxyd mit Wasser zersetzt.

Bis 100° getrocknet, verliert es 6·0—7·88 % Aq. Diese Zahlen führen zu den Formeln

$$2Ta_2O_5 + 3\,Aq. \text{ und}$$
$$Ta_2O_5 + 2\,Aq.$$

Salze der Tantalsäure.

Tantalsaures Kali. Das Pentoxyd löst sich in schmelzendem Aetzkali; wird die Schmelze in Wasser aufgenommen, so krystallisirt aus diesem

$$K_8Ta_6O_{19} + 16aq \text{ (15, 16).}$$

Einfach tantalsaures Kali entsteht, wenn man das vorige erhitzt und

Digitized by Google

dann mit Wasser behandelt oder wenn man es mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt und dann mit Wasser auswäscht,

$$KTaO_3.$$

Tantalsaures Natron. Wenn man das Tantalpentoxyd mit Natriumhydroxyd schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt, so erhält man gut krystallisirende Salze, die sich durch ihren Wassergehalt von einander unterscheiden,

$$Na_8Ta_6O_{19} + 25\,Aq$$
$$Na_8Ta_6O_{\ 9} + 30\,Aq.$$

Einfach tantalsaures Natron erhält man, wenn man Tantalsäure mit kohlensaurem Natron schmilzt; nach dem Behandeln mit Wasser bleibt es unlöslich zurück,

$$NaTaO_3.$$

Tantalsaures Ammoniak entsteht als Niederschlag beim Versetzen einer Auflösung von tantalsaurem Natron mit Salmiak; seine Zusammensetzung ist nicht genau bekannt.

Tantalsaures Silber. In der Lösung von $Na_8Ta_6O_{19}$ bildet sich durch Silbersalz ein gelblich weisser Niederschlag, der bei 100° getrocknet die Formel hat

$$Ag_8Ta_6O_{19} + 3\,Aq.$$

Tantalsaure Magnesia wird dargestellt aus Lösungen von $Na_8Ta_6O_{19}$ und schwefelsaurer Magnesia als krystallinischer Niederschlag; dieser entspricht bei 100° getrocknet der Formel

$$Mg_4Ta_6O_{19} + 9\,Aq.$$

Tantalsaures Quecksilberoxydul entsteht aus Lösungen von $Na_8Ta_6O_{19}$ und salpetersaurem Quecksilberoxydul als ein nach dem Trocknen brauner, amorpher Körper von nicht genau bestimmter Zusammensetzung.

Halogenverbindungen des Tantals.

Tantalchlorid.

H. Rose (21, 22) erhielt es durch Erhitzen eines völlig getrockneten Gemisches von Tantalpentoxyd und Kohle in Chlor; es sublimirt dabei ein rein gelbes Chlorid; dieses ist ein fester, krystallinischer Körper, welcher nach H. Rose bei 221°, nach Deville (23) bei 211·3° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, bei 241·6° bei einem Drucke von 753 Millim. siedet und sich vollständig verflüchtigt, ein krystallinisches Sublimat bildend. Es verändert sich sehr schnell an der Luft, indem es kaum sichtbare Dämpfe von reiner Salzsäure entwickelt und sich dabei mit Pentoxyd bedeckt. Seine Dampfdichte ist gleich 12·80. Nach Deville kommt ihm die Formel $TaCl_5$ zu. Das Tantalchlorid wird von Wasser völlig zersetzt. Demarçay (29) erhielt das Chlorid durch Ueberleiten von Chlorkohlenstoff über zur Rothgluth erhitztes Pentoxyd.

H. Rose hat diesen Körper in analoger Weise dargestellt wie das Chlorid; er zeigt auch ähnliche Eigenschaften,

$$TaBr_5.$$

Tantalfluorid. Nicht geglühtes Tantalpentoxyd löst sich in Fluorwasserstoffsäure auf; Berzelius (13) erhielt aus der Lösung Krystalle, die in Wasser löslich, an der Luft trübe wurden und Säure entwickelten. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht näher bekannt.

Kaliumtantalfluorid. Seine Darstellung ist bereits oben erwähnt worden; es krystallisirt in feinen weissen Nadeln von der Zusammensetzung

$$K_2TaFl_7.$$

Digitized by Google

Nach MARIGNAC (15) zersetzen sich letztere Krystalle durch Wasser; das abgeschiedene weisse Pulver ist

$$\begin{pmatrix} 2K_2TaFl_7 \\ Ta_2O_5 \end{pmatrix}$$

Kaliumtantaloxyfluorid (15). Als ein solches kann dieses weisse Pulver auch angesehen werden, wenn man folgende Formel annimmt

$$Ta_4 \begin{cases} Fl_{10} \\ O_5 \end{cases}$$

Fluorypertantalsaures Kalium (30). Wenn Kaliumtantalfluorid, $TaFl_5 \cdot 2KFl$, unter Erwärmen in 4§ Wasserstoffsuperoxyd, das mit Fluorwasserstoffsäure schwach angesäuert ist, gelöst wird, so scheidet nach PICCINI sich beim Erkalten ein schönes, in Blättchen krystallisirendes Salz aus, das sich aus Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von wenig Fluorwasserstoffsäure umkrystallisiren lässt. Es hat die Zusammensetzung

$$TaO_2Fl_3 \cdot 2KFl \cdot H_2O.$$

Das Salz löst sich völlig in Wasser, mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure zersetzt es sich und giebt $TaFl_5$, $2KFl$ und Wasserstoffsuperoxyd.

Sowohl die Lösung des Salzes in Fluorwasserstoffsäure als die in Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, reducirt Kaliumpermanganat unter Entwicklung von Sauerstoff.

Natriumtantalfluorid (15). Aus der Auflösung von tantalsaurem Natron in Fluorwasserstoffsäure erhielt MARIGNAC zuerst körnige Abscheidungen eines natriumreichen Salzes, dann Krystalle in Form dünner Tafeln, die bei 100° Krystallwasser verlieren und $Na_2TaFl_7 + Aq$ sind.

In Wasser gelöst, krystallisiren körnige Krystalle von der Zusammensetzung Na_3TaFl_8.

Ammoniumtantalfluorid. Ein leicht lösliches, gut krystallisirbares Salz, das sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt; es entsteht durch Vermischen einer Lösung von Tantalfluorid mit Ammoniumfluorid in dünnen, quadratischen Blättchen. Seine Formel ist:

$$(NH_4)_2TaFl_7.$$

Zinktantalfuorid bildet sich durch Auflösen von Zinkoxyd und Tantalpentoxyd in überschüssiger Fluorwasserstoftsäure; es ist ein leicht lösliches, zerfliessliches Salz von der Zusammensetzung: $ZnTaFl_7 + 7\,Aq$.

Kupfertantalfluorid. Es wird gleich dem vorigen dargestellt und bildet blaue, leichtlösliche, sehr zerfliessliche, rhombische Prismen von der Formel $CuTaFl_7$.

Verbindungen des Tantal mit Schwefel.

Schwefeltantal. Diesen Körper hat zuerst H. ROSE (24, 25) durch Glühen des Pentoxydes in Schwefelkohlenstoffdämpfen erhalten, er ist auch von BERZELIUS (13) dargestellt worden, welche ihm übereinstimmend die Formel TaS_2 gegeben haben. Das Schwefeltantal ist ein grauschwarzes Pulver, welches in fein vertheiltem Zustand in gelblicher Farbe erscheint.

Aluminium und Tantal.

Tantalaluminium (26). MARIGNAC reducirte Kaliumtantalfluorid durch Aluminium. Nach der Behandlung des Regulus mit Chlorwasserstoffsäure blieb ein graues Pulver vom spec. Gew. 7·02 zurück; seine Zusammensetzung ist unbestimmt.

Digitized by Google

Stickstoff und Tantal.

Stickstofftantal. Spuren dieser Verbindung entstehen durch Glühen des Pentoxydes in Ammoniak in Form eines schwarzen Pulvers; im Cyangas wird ein kleiner Theil in ein Cyanstickstofftantal verwandelt (26); JOLY (27, 28) liess in der Hitze NH_3 auf das Tantalchlorid einwirken; er erhielt eine ockerrothe Masse, für welche er die Formel Ta_3N_5 aufstellte. Wenn diese Verbindung in einem völlig trocknen Strome von Ammoniakgas stark geglüht wird, so verliert sie N und geht in eine schwarze, amorphe Masse von der Formel TaN über.

Kohlenstoff und Tantal.

Beim Erhitzen von Tantalpentoxyd mit kohlensaurem Natron und Kohle auf sehr hohe Temperatur bildet sich nach JOLY ein Gemisch von Tantalkohlenstoff und Tantalstickstoff; Tantalstickstoff, TaN, auf die Temperatur des Schmelzpunktes des Stahles mit Kohle erhitzt, verliert Stickstoff und geht z. Thl. in Tantalkohlenstoff, TaC_2, über (28). Die Verbindungen des Tantals mit Kohlenstoff haben eine messinggelbe Farbe. G. PRAUSNITZ.

Tellur,*) Te. Geschichte. Im Jahre 1782 fand MÜLLER VON REICHENSTEIN (1) in siebenbürgischen Golderzen ein eigenthümliches, von Wismuth und Antimon nach seinen Beobachtungen verschiedenes Metall. BERGMANN, dem er das erforderliche Material übergab, stellte dann nur fest, dass dies Metall von Antimon sicher verschieden sei, und erst KLAPROTH (2) constatirte im Jahre 1798 das Vorhandensein eines neuen Metalls, welchem er den Namen Tellur gab.

Die unorganischen Verbindungen des Tellurs sind dann genau von BERZELIUS (4), die organischen von WÖHLER, CAHOURS (20) und BECKER (21) untersucht worden.

Vorkommen. Das Tellur gehört zu den seltenen Elementen, es findet sich gediegen, wenn auch äusserst selten, auf der Grube Mariahilf bei Zalathna in Siebenbürgen, sowie in Verbindungen mit Gold, Silber, Blei, Antimon u. s. w. in den siebenbürgischen Golderzen. In neuerer Zeit hat man Tellurerze auch gefunden in Ungarn, Virginien, Californien, Brasilien, Mexiko, Bolivia. Von den eigentlichen Tellurerzen sind zu erwähnen:

Schrifterz (Weisstellur und Sylvanit), $(Ag_2Au)Te_3$. Siebenbürgen.

Blättererz, $(AuPb)_2(TeSSb)_3$. Siebenbürgen.

---

*) 1) MÜLLER VON REICHENSTEIN, Abhandl. e. Privatgesellschaft in Böhmen 1, Physikal. Arb. d. einträcht. Freunde in Wien, Stück 1 u. 2. 2) KLAPROTH, KLAPROTH's Beiträge zur chem. Kenntniss der Mineralkörper 3, pag. 1; CRELL, chem. Ann. 1, pag. 91; GILB. Ann. 12, pag. 246. 3) DAVY, GILB. Ann. 37, pag. 48. 4) BERZELIUS, SCHWEIGG. Ann. d. Chem. u. Phys. 6, pag. 311; 34, pag. 78; POGG. Ann. d. Phys. 8, pag. 411; 28, pag. 392; 32, pag. 1 u. 577. 5) v. HAUER, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 98; Chem. Centralbl. 1857, pag. 904. 6) G. ROSE, POGG. Ann. d. Phys. 18, pag. 64. 7) RAMMELSBERG, Handbuch der Mineralchemie. 8) LÖWE, Journ. f. pr. Chem. 60, pag. 163; Ann. Chem. Pharm. 88, pag. 231; Wien. Acad. Ber. 10, pag. 727. 9) OPPENHEIM, Journ. f. pr. Chem. 71, pag. 267. 10) WEBER, POGG. Ann. d. Phys. 104, pag. 422; Chem. Centralbl. 1858, pag. 731. 11) H. ROSE, POGG. Ann. d. Phys. 21, pag. 443. 12) HANSEN, Ann. Chem. Pharm. 86, pag. 208. 13) PETZ, POGG. Ann. 57, pag. 471 u. 477. 14) WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 84, pag. 69; Jahresber. v. LIEBIG u. KOPP 1852, pag. 593. 15) BERZELIUS, Ann. Chem. Pharm. 32, pag. 598. 15) OPPENHEIM, Journ. pr. Chem. 81, pag. 308; Chem. Centralbl. 1861, pag. 108; Jahresber. v. LIEBIG u. KOPP, 1860, pag. 624. 17) WEBER, Journ. f. pr. Chem. 76, pag. 313. 18) EPPENSCHIED, Journ. f. pr. Chem. 80, pag. 430. 19) PARKMANN, Chem. Centralbl. 1862, pag. 814; Inaug.-Dissert.,

Digitized by Google

Tellurwismuth, Bi_2Te_3. Virginien, Schemnitz in Ungarn, Brasilien.

Tellursilber, Hessit, Ag_2Te. Grube Sadowinsky am Altai, Nagyag in Siebenbürgen.

Tellurblei, PbTe. Grube Sadowinsky am Altai.

Tetradymit, $Bi_2Te_3 + Bi_2S_3$. Schemnitz in Ungarn.

Tellurit, Tellurocker, TeO_2. Zalathna in Siebenbürgen.

Doch entsprechen diese Erze meist nicht genau der gegebenen chemischen Formel, sondern die Bestandtheile variiren ziemlich, so besonders im Schrifterz, Blättererz, Tellurwismuth und stellen z. Thl. nur isomorphe Mischungen der darin vorkommenden Elemente dar.

Darstellung. Zur Darstellung des Tellurs aus dem Tellurwismuth, welches ungefähr 36 % Tellur enthält, wird das Erz, nachdem es fein zerrieben und durch Waschen von der Gangart befreit ist, mit seinem dreifachen Gewicht verkohlten Weinsteins recht innig gemengt und in einem lutirten Tigel eine Stunde lang bis zur Rothgluth erhitzt. Dadurch wird alles Tellur in Tellurkalium übergeführt und das Wismuth als Metall abgeschieden. Nach dem Erkalten zerreibt man die Masse und wäscht sie auf einem Filter mit möglichst luftfreiem Wasser aus, indem man dafür sorgt, dass das Filter stets bis zum Rand mit Wasser gefüllt bleibt. Das weinrothe Filtrat enthält Tellur- und Schwefelkalium (eventuell Selenkalium), während das Wismuth und die vom Weinstein herrührende Kohle auf dem Filter zurückbleiben. Nach 12 bis 24 Stunden schlägt sich dann aus dem Filtrate in Folge der Oxydation des Kaliums durch die Luft das Tellur als schweres, graues Metallpulver nieder. Die Abscheidung des Tellurs kann man durch Durchblasen von Luft sehr beschleunigen. Das so dargestellte Tellur ist frei von S, enthält aber Selen und oft geringe Mengen von Ca Mn, Fe und Au.

Statt mit verkohltem Weinstein kann man das gepulverte Erz auch mit kohlensaurem Kalium oder Natrium mengen, muss es dann aber mit Oel zu einem steifen Teige reiben. Man erhitzt die Masse in einem gut bedeckten Tiegel zuerst vorsichtig, um ein Uebersteigen zu verhüten, nach der Verkohlung steigert man die Temperatur allmählich bis zur Weissgluth. Die erkaltete Masse behandelt man dann wie angegeben.

Aus dem Tellursilber stellt man das Tellur dar, indem man das zerriebene Erz in einer Kugelröhre im Chlorstrome erhitzt, bis das gebildete Chlorsilber ohne Rückstand fliesst. Das gebildete Tellurchlorid wird überdestillirt. Das entweichende Chlor wird durch Wasser geleitet, wo es Chlorschwefel, Chlorselen sowie Spuren von Chlorantimon und Tellurchlorid abgiebt. Aus dem Tellurchlorid gewinnt man das Tellur selbst, indem man es in verdünnter Salzsäure löst und das Tellur durch schwefligsaure Alkalien niederschlägt (BERZELIUS). Die Vorsichtsmaassregeln, welche man dabei zu beobachten hat, siehe weiter unten.

Man kann das gepulverte Tellursilber auch in starker chlorfreier Salpetersäure auflösen und das Silber durch Salzsäure niederschlagen. Man verdampft zur Entfernung der Salpetersäure

---

Göttingen 1861. 20) CAHOURS, Compt. rend. 60, pag. 620. 21) BECKER, Ann. Chem. Pharm. 180, pag. 262. 22) SCHNITZER, DINGL. polyt. Journ. 211, pag. 484 u. 492; SCHWARZ, DINGL. polyt. Journ. 186, pag. 29. 23) MATTHIESSEN, POGG. Ann. d. Phys. 103, pag. 428. 24) MATTHIESSEN, POGG. Ann. d. Phys. 159, pag. 629. 25) EXNER, POGG. Ann. d. Phys. 158, pag. 625. 26) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125. 27) GERNEZ, Compt. rend. 74, pag. 1190. 28) PLÜCKER u. HITTORF, Lond. Royal. Soc. Proc. 13, pag. 153; Jahresber. v. LIEBIG u. KOPP, 1864, pag. 110. 29) SALET, Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 51; Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 195. 30) DITTE, Compt. rend. 73, pag. 622. 31) DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 56, pag. 891; 45, pag. 682. 32) SCHULTZ-SELLAC, Ber. 4, pag. 109; HILGER, Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 211. 33) WÖHLER u. SCHÖNLEIN, Ann. Chem. Pharm. 86, pag. 201. 34) BECKER, Ann. Chem. Pharm. 180, pag. 257. 35) HIMLY, Schriften des naturw. Vereins zu Kiel 1876, pag. 117; Jahresber. v. LIEBIG u. KOPP, 1877, pag. 213. 36) STOLBA, Ber. d. königl. böhm. Ges. d. Wissensch., 7. Nov. 1873. 37) DITTE, Compt. rend. 83, pag. 56 u. 223; Ann. chim. phys. 10, pag. 82. 38) BERZELIUS, Lehrb. 5. Aufl., 2. pag. 241. 39) THOMSEN, Ber. 6, pag. 1533. 40) MARGOTTET, Compt. rend. 84, pag. 1293. 41) FABRE u. BERTHELOT, Compt. rend. 104,

zur Trockne, löst den Rückstand in Salzsäure und fällt das Tellur wieder durch schwefligsaures Alkali. Diese letztere Methode eignet sich auch zur Gewinnung aus dem Tellurblei, wenn man das Blei durch Schwefelsäure ausfällt (MITSCHERLICH).

Zur Gewinnung des Tellurs im Grossen aus den Siebenbürgischen Golderzen (8) werden die in einen feinen Schlich verwandelten Erze zunächst mit verdünnter Salzsäure von den kohlensauren Salzen befreit. Dann trägt man den Rückstand langsam in das dreifache Gewicht concentrirter Schwefelsäure (in einem gusseisernen Kessel) ein. Man erhitzt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und löst die Masse in salzsäurehaltigem Wasser auf (in einem bleiernen Kasten). Das vorhandene Silber wird durch die Salzsäure gefällt. Nach dem Absetzenlassen zieht man die klare Flüssigkeit ab, schlägt das Tellur durch metallisches Zink nieder und wäscht mit heissem Wasser aus. Man entfernt das Zink durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure, wäscht nochmals mit Wasser ab und trocknet den Rückstand. Das so dargestellte Tellur enthält Arsen, Antimon, Kupfer und ziemlich viel Blei (Rohtellur).

Man kann auch (22) die Erze mit Königswasser behandeln, setzt aber dann nur soviel Salpetersäure hinzu, dass dieselbe völlig zersetzt wird. Nach dem Weisswerden der Masse und Verjagen der Salpetersäure, setzt man zur völligen Ausfällung des Bleis etwas Schwefelsäure hinzu. Man lässt erkalten, filtrirt und schlägt das Gold durch Eisenvitriol nieder. Aus der filtrirten, concentrirten Flüssigkeit wird das Tellur wieder durch schwefligsaures Alkali niedergeschlagen.

Oder: Man mengt den nach Behandlung mit Salzsäure erhaltenen Schlich mit dem doppelten Gewichte sauren schwefelsauren Kaliums, und trägt dies Gemenge in einen hessischen Tiegel, in welchem inzwischen das 4—6fache Gewicht zweifach-schwefelsauren Kaliums geschmolzen ist. Man erhitzt noch so lange, bis die Masse nicht mehr schäumt und ganz weiss geworden ist. Dann giesst man die geschmolzene Salzmasse von dem am Boden des Tiegels befindlichen Goldregulus ab, löst das im Tiegel noch Zurückgebliebene in schwefelsäurehaltigem Wasser und dann unter Zusatz von etwas Schwefelsäure auch die ausgegossene Salzmasse auf. Man filtrirt vom schwefelsauren Blei ab, schlägt das Silber durch Salzsäure nieder, filtrirt nochmals und schlägt aus der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit das Tellur durch schwefligsaures Alkali nieder.

Um das Tellur aus einer tellurhaltigen Flüssigkeit wieder zu gewinnen (14), oxydirt man dieselbe durch Einleiten von Chlor oder durch Behandeln mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure, concentrirt dann durch Eindampfen und fällt das Tellur durch schweflige Säure. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird wieder eingedampft und mit schwefliger Säure behandelt, um den letzten Rest von Tellur auszufällen.

Bei der Fällung des Tellurs aus seinen Lösungen mittelst schwefliger Säure sind verschiedene Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Die zu fällende Auflösung darf keine Salpetersäure enthalten, muss so sauer sein, dass schwefligsaure Alkalien keinen weissen Niederschlag von telluriger Säure bewirken und muss endlich die hinlängliche Concentration besitzen. Ferner muss

---

pag. 1405. 42) FABRE, Compt. rend. 105, pag. 1249; Ber. 21, pag. 42 c. 43) WILLS, Chem. Soc. Journ. 35, pag. 704; Ann. Chem. Pharm. 202, pag. 242. 44) BRAUNER, Ber. 16, pag. 3055. 45) BERTHELOT u. FABRE, Compt. rend. 105, pag. 92; Ber. 20, pag. 493 c. 46) DEMARCAY, Bull. soc. chim. (2) 40, pag. 99. 47) MICHAELIS, Ber. 20, pag. 2488. 48) CARNELLEY u. WILLIAMS, Chem. Soc. Journ. 35, pag. 563. 49) MICHAELIS, Ber. 20, pag. 1780 u. 2491. 50) CARNELLEY u. WILLIAMS, Chem. Soc. Journ. 37, pag. 126. 51) HÖGBROM, Bull. soc. chim. (2) 35, pag. 60. 52) DIVERS u. CHIMOSE, Ber. 16, pag. 1004; Chem. Soc. Journ. 43, pag. 319. 53) KLEIN u. MOREL, Compt. rend. 100, pag. 1140. 54) KLEIN, Compt. rend. 99, pag. 326 u. 540; Ber. 17, pag. 463 c. 55) CLARKE, Sill. Am. Journ. (3) 16, pag. 401. 56) WEBER, Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 218. 57) DIVERS u. SHIMOSE, Ber. 18, pag. 1209. 58) THOMAS BAYLEY, Chem. Soc. Journ. 1886, pag. 735—738; Ber. 20, pag. 23 c. 59) BRAUNER, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 411—457; Ber. 22, pag. 649 c. 60) BRAUNER, Monatsh. f. Chem. 11, pag. 526—537; Ber. 24, pag. 165 c. 61) BRAUNER, Monatsh. f. Chem. 12, pag. 29—48; Ber. 24, pag. 473 c. 62) DONATH, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, pag. 214; Ber. 23, pag. 547 c. 63) HANSEN, Ann. Chem. Pharm. 86, pag. 208.

die Flüssigkeit, um das Tellur vollständig abzuscheiden, so lange erhitzt werden, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollständig verschwunden ist.

Das so abgeschiedene Tellur bildet ein schwarzgraues, voluminöses Pulver, welches beim Trocknen bedeutend zusammenschrumpft und etwas zu telluriger Säure oxydirt wird. Deshalb schmilzt es beim Erhitzen erst dann ordentlich zusammen, wenn die Temperatur hoch genug ist, um auch die tellurige Säure zu schmelzen.

Reinigung. Um das Tellur von dem sich bei der Behandlung mit schwefliger Säure gleichzeitig ausscheidenden Selen zu trennen, löst man das Metall nochmals in Königswasser auf, setzt noch etwas Salpetersäure hinzu, neutralisirt mit überschüssiger Soda, verdampft zur Trockne und erhitzt zum Schmelzen. Dann löst man die aus tellursaurem und selensaurem Salz bestehende Schmelze in Wasser auf, säuert mit Salpetersäure an und schlägt die Selensäure durch Bariumnitrat nieder. Das Filtrat dampft man mit Salzsäure ab, um die Tellursäure in tellurige Säure überzuführen, und fällt das Tellur wieder durch schweflige Säure aus (Rose).

Von den letzten Spuren Selen lässt sich das Tellur durch Destillation im Wasserstoffstrome trennen (Wöhler). Auch von andern verunreinigenden, fremden Metallen befreit man das Tellur durch Destillation im Wasserstoffstrome. Wegen der schweren Flüchtigkeit des Tellurs thut man gut, dasselbe in einem in einer Porcellanröhre befindlichen Porcellanschiffchen zu destilliren. Sehr schön erhält man das Tellur beim Umschmelzen im Wasserstoffstrom und langsamem Erkaltenlassen (Berzelius).

Zur Trennung des Tellurs vom Selen kann man auch (16) das fein gepulverte Gemenge 8—12 Stunden lang mit einer Cyankaliumlösung digeriren, wobei sich Schwefel und Selen auflösen, während das Tellur zum grössten Theil ungelöst bleibt. Den Rest des Tellurs kann man dann aus der Lösung gewinnen, indem man das Selen durch Salzsäure niederschlägt und das Filtrat mit schwefligsaurem Alkali versetzt. Oder man schmilzt (9) das Tellur direkt mit Cyankalium, wobei Tellur in Tellurkalium und Selen in Selenkalium übergeht, und scheidet es aus der Lösung durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom wieder ab. Das Selen bleibt dabei in Lösung und kann durch Salzsäure abgeschieden werden.

Noch bequemer trennt man Selen und Tellur (57), indem man das Gemenge in einem Becherglase mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis es zu einer farblosen Lösung oxydirt ist. Man setzt dann das Erwärmen fort, bis jede Spur schwefliger Säure verjagt ist, bringt nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit einer mässig starken Lösung von schwefliger Säure ungefähr auf das fünffache Volumen, wobei sich das Selen abscheidet, während Tellur in einer reinen Schwefelsäurelösung (bei Abwesenheit von Salzsäure) durch die schweflige Säure nicht gefällt wird. Man digerirt noch einige Zeit auf dem Sandbade, wodurch der Niederschlag bald dunkler und dichter wird. Aus dem Filtrat scheidet man dann das Tellur durch Versetzen mit Salzsäure und mehr schwefliger Säure aus.

Himly (35) wendet zur Reindarstellung folgende Methode an: Das Rohtellur wird geschmolzen, dann steckt man einen Platindraht bis in die Mitte der Masse und lässt erkalten. Hierauf hüllt man das Tellur in ein Stück leinenes Zeug, bildet eine Zersetzungszelle aus dem Tellur sammt Beutel, einer Platinplatte und verdünnter Kalilauge und leitet einen elektrischen Strom so hindurch, dass das Tellur den Wasserstoffpol bildet. Das durch den elektrischen Strom gebildete Tellurkalium geht dann mit violettbrauner Färbung durch den Beutel in die Flüssigkeit und wird durch den am andern Pol entwickelten Sauerstoff sofort wieder in sich abscheidendes Tellur und Kalihydrat zerlegt.

Am besten reinigt man das Rohtellur nach Brauner (59) auf folgende Weise: Man übergiesst es in grossen Kolben mit Salzsäure und oxydirt es unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure, bis die schwarze Masse weiss geworden ist; dampft dann zur Verjagung der Salpetersäure mehrere Male mit Salzsäure ein und verdünnt mässig mit Wasser, so dass sich mit dem Chlorblei keine tellurige Säure abscheidet. Nach dem Verdünnen mit etwas gesättigter schwefliger Säure leitet man bei 60—70° C. schweflige Säure ein, wodurch das Tellur mit etwas Selenkupfer und Blei gefällt wird, während die übrigen Verunreinigungen in der durch Kupfer dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit gelöst bleiben. Zur weiteren Reinigung wird das Tellur mit Cyankalium in kleineren Portionen geschmolzen, unter Luftabschluss in Wasser gelöst. Es bleibt ein geringer Rückstand, der aus einem Gemisch von Telluriden verschiedener Schwermetalle nebst

Digitized by Google

etwas durch Spuren von Luft abgeschiedenem Tellur besteht. Durch die Lösung wird Luft geblasen und dadurch das Tellur abgeschieden. Schliesslich wird das Tellur noch im Wasserstoffstrom geschmolzen und destillirt.

Eigenschaften.

Das Tellur ist im reinen Zustande ein silberweisser, stark glänzender, metallischer Körper, welcher grosse Neigung besitzt, zu krystallisiren. Es krystallisirt im hexagonalen System; die gewöhnliche Form ist ein spitzes Rhomboëder, ausserdem treten auch sechsseitige Tafeln und stumpfe Rhomboëder auf. Bei freiwilliger Zersetzung einer Lösung von Tellurkalium scheidet sich das Tellur in sechsseitigen Säulen mit rhomboëdrischer Zuspitzung ab (ROSE).

Amorphes Tellur erhält man durch Ausfällung aus einer Lösung von telluriger Säure mit schwefliger Säure. Doch geht es beim Erwärmen unter lebhafter Wärmeentwickelung in das krystallisirte Tellur über (41). Geschmolzenes und rasch abgekühltes Tellur besteht nach der thermischen Untersuchung zum Theil aus der amorphen, zum Theil aus der krystallisirten Modification.

Das Tellur ist in hohem Grade spröde.

Seine Fähigkeit, Wärme und Elektricität zu leiten, ist verhältnissmässig gering. Das elektrische Leitungsvermögen ist (23, 24, 25) bei 19·6° = 0·000777 (das des Silbers bei 0° = 100 gerechnet); durch Beleuchtung wird es etwas vergrössert. Beim Erhitzen vergrössert sich der Widerstand zunächst um ein geringes, vermindert sich aber dann bis zur höchsten Versuchstemperatur von 200°. Beim Abkühlen wächst der Widerstand so bedeutend, dass er bei der Zimmertemperatur fünf bis sechsmal so gross ist als beim Beginn des Versuchs.

Die specifische Wärme des Tellurs (42) liegt nach FABRE zwischen 0·52 und 0·48 und ist für die verschiedenen Modificationen desselben nicht wesentlich verschieden.

Mit Wolle gerieben wird das Tellur etwas elektrisch.

Der lineare Ausdehnungscoëfficient beträgt bei 40° 0·00001675. Der mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten bei 1° Temperaturerhöhung ist 5·75 100000000stel. Die Verlängerung der Längeneinheit von 0° bis 100° 0·001732 (26). Spec. Gew. 6·2578 (BERZELIUS), 6·343 (REICHENSTEIN); 6·18, wenn im Wasserstrom geschmolzen und destillirt (LÖWE).

Es schmilzt bei ungefähr 500° C. und lässt sich bei sehr hoher Temperatur destilliren. Es bildet einen goldgelben Dampf mit vorzüglichem Absorptionsspectrum (27). Dasselbe zeigt feine Liniensysteme von Gelb bis Violett und ist gegen Roth ausgedehnter, als das von Schwefel und Selen. Das Emissionsspectrum ist von PLÜCKER und HITTORF (28), von THALÉN, SALET (29) und von DITTE (30) untersucht.

Die Dampfdichte des Tellurs fanden DEVILLE und TROOST bei 1390° zu 9·0; bei 1440° zu 9·08 entsprechend dem Molekulargewicht 259·8. Das Molekül Tellur besteht also wie das des Schwefels und Selens aus 2 Atomen (Te_2).

Chemischer Charakter des Tellurs. Während sich das Tellur so in seinem physikalischen Verhalten den Metallen, speciell dem Antimon anschliesst, bildet es in chemischer Beziehung das vollständige Analogon des Schwefels und Selens, indem es mit andern Elementen Verbindungen eingeht, die mit denen des Schwefels und Selens vollkommen übereinstimmen.

An der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt mit intensiv blauer, grüngesäumter Flamme unter Entwickelung eines dicken, weissen Rauches von telluriger Säure und unter Verbreitung eines schwach säuerlichen, eigenthümlichen

Digitized by Google

Geruches. Der Geruch nach faulendem Rettig, den das Rohtellur oft zeigt, rührt von einem Selengehalte her.

Salzsäure wirkt auf reines Tellur nicht ein. Wenn sie gefälltes Tellur etwas auflöst, so rührt dies von einer geringen Oxydation her, die das letztere durch die Luft erlitten hat.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt es leicht zu telluriger Säure, durch Behandlung mit Königswasser entsteht neben telluriger Säure auch etwas Tellursäure.

Von heisser concentrirter Schwefelsäure wird das Tellur unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von telluriger Säure aufgelöst.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Tellur in geringer Menge mit charakteristischer rother Farbe auf, scheidet sich aus derselben aber beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ab (32).

Mit Salpeter geschmolzen, verwandelt es sich in tellursaures Kalium.

Eine sehr heisse, concentrirte Lösung von Kalihydrat löst das Tellur zu einer rothen Flüssigkeit auf, welche Tellurkalium und tellurigsaures Kalium enthält. Beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser verschwindet die rothe Farbe wieder, indem sich Tellur abscheidet.

Auch beim Schmelzen mit Potasche bildet sich aus dem Tellur Tellurkalium und tellurigsaures Kalium. Uebergiesst man die Masse mit Wasser, so scheidet sich ebenfalls Tellur daraus ab.

Atomgewicht. Das Atomgewicht des Tellurs müsste nach dem periodischen Gesetz von MENDELEJEFF zwischen 125—126 liegen, jedenfalls kleiner als das des Jods sein. Doch stimmen die bisherigen Bestimmungen hiermit nicht überein. BERZELIUS (4) fand es (0 = 16) zu 128·9; 128·8; 128·3. V. HAUER (5) bestimmte es dann durch Analyse des Kaliumtellurbromids zu 127·9. WILLS (43) bestimmte das Atomgewicht durch Oxydation von Tellur mittelst Salpetersäure zu 126·6—129·7; durch Oxydation mittelst Königswasser zu 128·1—128·3; durch Darstellung von Kaliumtellurbromid und Bestimmung des Bromgehaltes zu 126·4—127·9.

BRAUNER (44, 59) machte dann das Atomgewicht zum Gegenstand einer eingehenden, mehrere Jahre lang dauernden Untersuchung und kam schliesslich zu folgenden Resultaten:

Nachdem er sich ganz reines Tellur aus Rohtellur dargestellt hatte, bestimmte er das Atomgewicht des Tellurs durch Ueberführung in Dioxyd mit Salpetersäure (zu 124·8—126·7), mit Königswasser (zu 125·0—126·4); durch Ueberführung in basisches Sulfat, durch Synthese des Tellursilbers, des Tellurkupfers, des Tellurgoldes, doch wurden diese sämtlichen Methoden verlassen, da keine constanten Resultate erzielt werden konnten.

Eine ziemlich genaue Bestimmung wurde erreicht, wie die genaue Prüfung ergab, durch Analyse der tellurigen Säure, indem das Tellur in diese übergeführt und durch schweflige Säure wieder gefällt wurde. Das Atomgewicht ergab sich durch diese Bestimmung zu 127·5.

Als gute Bestimmung ergab sich dann auch die Analyse des Tetrabromids, da BRAUNER dasselbe, wie auch das durch Umsetzung entstehende Bromsilber, ganz rein zu erhalten vermochte. Die Bestimmung ergab für das Atomgewicht des Tellurs die Zahl 127·60—127·63. Experimentell war damit die Untersuchung erschöpft, aber vom theoretischen Standpunkt konnte diese Zahl nicht richtig sein. Es blieb nur eine Möglichkeit übrig. Das reine Tellur musste doch noch fremde

Digitized by Google

Elemente (vielleicht Selen, Antimon, Wismuth, und das unbekannte Ekatellur) enthalten. Dies wurde zum Theil durch die Versuche bestätigt; denn BRAUNER erhielt durch Sublimation des auf irgend eine Weise dargestellten Tellurs im Wasserstoffstrome und Analyse des sublimirten Bromids die Zahl 127·64, während er beim Schmelzen des Tellurs im Strome eines indifferenten Gases und wenn das Bromid nicht sublimirt wurde, zu bedeutend höheren Zahlen (bis 137·7) gelangte, deren Abweichungen über 1000 Mal grösser waren als der wahrscheinliche Versuchsfehler. BRAUNER folgert daraus, dass bei der Sublimation des Tellurs ein Bestandtheil zum Theil verloren geht.

Dann erhielt er auch durch Ueberführung in das Dioxyd geringere Zahlen (125—126), was die obige Thatsache bestätigt, da ein Gemisch mehrerer Elemente voraussichtlich dem Sauerstoff gegenüber ein ganz anderes Affinitätsverhältniss besitzt, als gegenüber dem Brom.

Wasserstoffverbindungen des Tellurs.

Tellurwasserstoff, H_2Te. Von DAVY im Jahre 1810 entdeckt (3). Diese Verbindung entsteht ganz analog dem Schwefelwasserstoff durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf ein Tellurmetall, am besten Tellurzink, das man durch Zusammenschmelzen von Tellur und Zink darstellt. Es wird über Quecksilber aufgefangen.

BERTHELOT und FABRE benutzten zur Darstellung des Gases die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Tellurmagnesium, das sie durch Erhitzen von Magnesium im Tellurdampfe als weissen, flockigen, sich an der Luft leicht verändernden Körper erhielten (45).

Man kann den Tellurwasserstoff durch direkte Vereinigung der Elemente erhalten, indem man Tellur sehr hoch im Wasserstoffstrom erhitzt.

Der Tellurwasserstoff besitzt einen dem Schwefelwasserstoff ganz ähnlichen Geruch, ist farblos, löst sich in Wasser auf, röthet Lackmus anfangs, verliert aber diese Eigenschaft durch Waschen mit Wasser. Das Gas zersetzt sich (45) nach einiger Zeit von selbst, sogar im Dunkeln, augenblicklich aber in Berührung mit feuchter Luft, auch die wässrige Auflösung wird durch die Luft zersetzt. Die Bildungswärme des Tellurwasserstoffs beträgt — 35·0 Cal. Spec. Gew. 4·489 (BINEAU).

Er ist brennbar und verbrennt mit bläulicher Flamme, Chlorgas schlägt aus dem Gase sogleich Tellur nieder, welches sich alsbald in Chlortellur verwandelt. Aus den Auflösungen der Schwermetalle fällt er unlösliche Tellurmetalle, mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet er auflösliche Tellurete. Beim Erhitzen zerfällt er in Tellur und Wasserstoff, höher erhitzt, ist er wieder beständig.

Die Tellurmetalle stellen in festem und trockenem Zustande meistens graue, metallglänzende, poröse Massen dar. Einige derselben treten fertig gebildet in der Natur auf. Siehe Tellurerze.

Die Tellurrete der Alkalimetalle bilden sich nach DAVY durch direktes Erhitzen der Bestandtheile unter Feuererscheinung. Man stellt sie dar durch Erhitzen von telluriger Säure mit Kohle und Aetzkali oder kohlensauren Alkalien oder auch durch Erhitzen der tellurigen oder tellursauren Alkalien in einem Strom von Wasserstoffgas. Sie lösen sich in Wasser mit rother Farbe auf; die Lösungen können indess farblos erhalten werden (45) durch Einleiten von reinem Tellurwasserstoff in alkalische Lösungen. Jede Spur von Sauerstoff färbt jedoch die Lösungen unter Ausscheidung von Tellur. Säuren entwickeln aus den Tellureten Tellurwasserstoff.

Digitized by Google

Die violettrothe Farbe der alkalischen Tellurete rührt nach DEMARCAY (46) von einem Gehalt an Polytellureten resp. einem Suboxyde her. Kocht man eine solche Lösung mit einem reducirenden Agens (Phosphor, Hypophosphit, Aluminium), so macht die violette Farbe einer schwach gelben Platz. Ebenso wird durch Reduction einer alkalischen Lösung von telluriger Säure zuerst eine intensiv violette Flüssigkeit erhalten, die bei weiterer Reduction gelb wird. Die violette Färbung rührt daher wahrscheinlich von einem Monoxyde her.

Tellurete der Erdmetalle und Schwermetalle entstehen durch direktes Zusammenschmelzen von Tellur mit den betreffenden Metallen, sowie durch Erhitzen der betreffenden tellurigsauren und tellursauren Salze in einem Strome von Wasserstoffgas. Auch durch Fällen von Metalloxydsalzlösungen mittelst Tellurwasserstoff können sie erhalten werden.

Durch Salzsäure werden dieselben zum grossen Theil unter Entwickelung von Tellurwasserstoff zersetzt. Salpetersäure bewirkt die Oxydation zu tellurigsauren Salzen, Königswasser oxydirt zu einem Gemenge von tellurigsauren und tellursauren Salzen. Chlorsalz erzeugt mit den Tellurmetallen besonders beim Erwärmen Chlortellur und Chlormetalle.

Eigenthümlich ist es, dass Tellur aus manchen Metallsalzlösungen Tellurmetalle abscheidet. So bildet sich beim Kochen von essig- oder schwefelsaurem Kupfervitriol mit Tellur, mit oder ohne Zusatz von schwefliger Säure, Tellurkupfer, aus einer Silberlösung fällt Tellur Tellursilber (19).

Ueber die Eigenschaften der bekannten Tellurete siehe bei den betreffenden Metallen. Nachgetragen seien hier nur einige Aufgaben aus einer neueren Arbeit von BRAUNER (59).

Tellursilber, Ag_2Fe, bildet sich beim Ueberleiten von Tellurdampf über Silber. Man erhält es so als eine glänzende, geschmolzene, krystallinische Masse.

Tellurkupfer, Cu_2Te, ebenso dargestellt, bildet eine fahlblaue, krystallinische Masse.

Tellurgold, Au_2Te, erhält man neben freiem Gold auf dieselbe Weise.

Interessant ist bei diesen drei Körpern, wie die Affinität des Tellurs zum Kupfer, Silber, Gold mit steigendem Atomgewicht abnimmt, so dass überschüssiges Tellur im Tellurkupfer nur schwierig bei Gelbgluth, im Tellursilber bedeutend leichter entweicht, während Tellurgold bei Rothgluth Tellur entweichen lässt, so dass freies Gold neben dem Tellurgold entsteht, welche sich nicht mit einander legiren.

Tellurverbindungen der Nichtmetalle.

(Tellurwasserstoff siehe vorstehend, Tellurverbindungen des Sauerstoffs, Schwefels und der Halogene siehe Oxyde, Sulfide und Halogenverbindungen des Tellurs.)

Tellurselen. Tellur und Selen lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Ihre Vereinigung erfolgt unter Wärmeentwickelung. Man erhält eine spröde, eisengraue Masse von krystallinischem Bruche, die unter der Glühhitze schmilzt, in höherer Temperatur siedet und bei Luftabschluss unzersetzt verdampft.

Tellurete des Arsens. OPPENHEIM (9) hat mehrere Verbindungen des Tellurs und Arsens dargestellt, indem er die betreffenden Elemente in den entsprechenden Aequivalentverhältnissen in einem Strom von Wasserstoffgas zusammenschmolz.

Zweifach Tellurarsen, As_2Te_2, bildet eine spröde, metallglänzende, weisse Masse von undeutlich krystallinischem Gefüge.

Digitized by Google

Dreifach Tellurarsen, As_2Te_3, eine deutlich krystallinische Masse, bisweilen findet man in Blasenräumen isolirte Prismen auskrystallisirt.

Oxyde und Hydroxyde des Tellurs.

Von dem Tellur sind 3 Oxyde, das Monoxyd, TeO, das Tellurdioxyd, TeO_2, und das Tellurtrioxyd, TeO_3, bekannt.

Tellurmonoxyd, TeO. Diese dem Dichlorid entsprechende Verbindung bildet sich (52) durch Erhitzen des Tellursulfoxyds (s. Schwefelverbindungen des Tellurs) im Vacuum auf 180—230°. Die wie verkohlter Kork aussehende Masse wird nach dem Pulvern mit etwas Sodalösung und dann mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Das Monoxyd scheint auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Wasser auf das Sulfoxyd zu entstehen und scheidet sich auch aus der purpurrothen Lösung von Tellur in Schwefelsäure durch Verdünnen mit viel Wasser ab.

Es ist schwarz mit einem Stich ins Graue, nimmt beim Pressen graphitartigen Glanz an. Im Vacuum stark erhitzt, zersetzt es sich. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich langsam zu telluriger Säure, ebenso bei längerem Liegen an feuchter Luft. Kalilauge wirkt nur langsam auf das Monoxyd ein unter Zurücklassung von Tellur. Weit unbeständiger zeigt es sich gegen Säuren; selbst kalte verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirken deutlich ein, kochende Salzsäure zerlegt es sofort in Tellur und Dioxyd. Von Salpetersäuren und anderen sauren Oxydationsmitteln wird es leicht oxydirt, eine Lösung von schwefliger Säure wirkt nur langsam ein unter Abscheidung von freiem Tellur.

Schwefelsäureanhydrid scheint ohne Wirkung auf dasselbe zu sein; durch Schwefelsäure wird es sofort stark roth gefärbt und bald scheidet sich viel krystallinisches Tellursulfat, $Te(SO_4)_2$, ab. Das Monoxyd absorbirt Salzsäuregas, ohne sich zu verändern, mässig in Salzsäuregas erhitzt, schmilzt es zu einer braunschwarzen Flüssigkeit und es destillirt Tellurdichlorid über. Es hat weder basische noch saure Eigenschaften. Ein zum Vergleich hergestelltes Gemisch von Tellur und Tellurdioxyd zeigte ganz andere Eigenschaften.

Tellurdioxyd, TeO_2. Dies Oxyd kommt in der Natur als Tellurit oder Tellurocker bei Faubay in Siebenbürgen vor und ist als das Anhydrid der tellurigen Säure zu betrachten. Es wurde von KLAPROTH entdeckt.

Das Dioxyd bildet sich sowohl auf trockenem als auf nassem Wege. Es bildet sich stets beim Verbrennen des Tellurs an der Luft. Ferner scheidet es sich aus der wässrigen Lösung des Hydrats aus, wenn diese auf ca. 40° erwärmt wird. Beim Trocknen des Hydrats entsteht es gleichfalls. Es bildet sich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Hydrat, wenn man dessen salpetersaure Lösung einige Stunden lang sich selbst überlässt. Schneller geht die Abscheidung vor sich, wenn man die Lösung erwärmt. Unter 8° entsteht indess nur Tellurigsäurehydrat, zwischen 8—20° sowohl das Anhydrid als die tellurige Säure, über 20° nur das Anhydrid (53). Die Abscheidung erfolgt um so schneller, je reiner und concentrirter die Auflösung ist. Bei langsamer Abscheidung erhält man die wasserfreie Säure als eine feinkörnige, krystallinische Masse, welche aus deutlichen, mikroskopischen Octaëdern besteht. Ein geringer Gehalt von Salpetersäure kann durch Erhitzen entfernt werden (BERZELIUS). Gegen Ende der Operation ist es gut, etwas Alkohol hinzuzufügen (9).

Versetzt man eine siedendheisse Lösung von Tellurtetrachlorid in Salzsäure

Digitized by Google

noch mit kochendem Wasser, so soll sich nach BERZELIUS die wasserfreie Säure beim Erkalten in grösseren, schon mit blossem Auge erkennbaren Octaëdern ausscheiden. Indess konnte OPPENHEIM auf diese Weise keine grösseren Krystalle erhalten. Die Krystalle des Tellurdioxyds gehören zwei verschiedenen Krystallsystemen an, je nachdem man sie auf dem einen oder andern Wege dargestellt hat. Die auf nassem Wege erhaltenen Oktaëder sind quadratisch und besitzen das spec. Gew. 5·65—5·68 bei 0°. Auf trockenem Wege, durch Schmelzen der Säure und Erkaltenlassen erhält man dagegen rhombische prismatische Nadeln vom spec. Gew. 5·88—5·91 bei 0°.

Das Tellurdioxyd besitzt anfangs keinen Geschmack (4), nach einiger Zeit indess schmeckt es unangenehm metallisch. Es röthet feuchtes Lackmuspapier nicht. Auch in den meisten Säuren löst es sich wenig auf, nur Salzsäure löst es etwas leichter. Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen das Dioxyd nur bei längerem Kochen in reichlicherer Menge, Aetzalkalien dagegen lösen es sogleich auf. Beim Erhitzen färbt es sich citrongelb, die Färbung verschwindet wieder beim Erkalten. Bei Rothgluth schmilzt es zu einer durchsichtigen, gelben Flüssigkeit und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse, aber unter so bedeutender Wärmeentbindung, dass die Masse wieder ins schwache Glühen kommt. Es ist sehr wenig flüchtig und kann ohne merkbaren Verlust in einem bedeckten Tiegel geschmolzen werden; im schwachen Luftstrome lässt es sich sublimiren. Durch Kohle wird es schon bei ziemlich niedriger Temperatur mit schwacher Verpuffung zersetzt; Wasserstoffgas bewirkt die Reduction erst bei der Verdampftemperatur des Tellurs.

Tellurige Säure, H_2TeO_3, das Hydrat des Tellurdioxyds. Ihre Darstellung geschieht am besten, indem man die wasserfreie Säure mit ihrem gleichen Gewicht Potasche oder Soda schmilzt, so lange noch Kohlensäure entweicht, das so erhaltene tellurigsaure Alkali in Wasser auflöst und die Lösung mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Der sich ausscheidende voluminöse Niederschlag von telluriger Säure wird noch einige Stunden mit der Flüssigkeit macerirt. Verliert dabei dieselbe die saure Reaction, so setzt man noch etwas Salpetersäure hinzu. Nach dem Auswaschen mit eiskaltem Wasser wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Man kann die salpetersaure Lösung auch sofort mit Wasser versetzen und dadurch die Säure abscheiden, doch muss man dafür sorgen, dass die Ausfällung augenblicklich geschieht, weil sonst eine theilweise Umwandlung der Säure in das Dioxyd stattfindet. (Siehe beim Dioxyd) (BERZELIUS). Auch durch Auflösen des Tetrachlorids in kaltem Wasser scheidet sich die tellurige Säure als weisser Niederschlag ab, der indess leicht durch etwas Tetrachlorid verunreinigt wird.

Die tellurige Säure ist eine leichte, weisse, amorphe Masse von bitterem, metallischem Geschmack. Sie röthet Lackmuspapier sofort. In Wasser löst sie sich merklich auf, beim Erwärmen der wässrigen Lösung auf 40° und oft schon bei niedrigerer Temperatur scheidet sich das Anhydrid der Säure ab und die saure Reaction verschwindet. Auch beim Trocknen in etwas erhöhter Temperatur findet diese Umwandlung statt.

Von Säuren wird die tellurige Säure ziemlich leicht aufgenommen, die Lösungen bleiben mit Ausnahme der salpetersauren Lösung unverändert. Aus der salzsauren Lösung wird die Säure durch Versetzen mit Wasser oder Alkalien oder kohlensauren Alkalien gefällt; doch ist sie in letzteren im Ueberschusse löslich.

Digitized by Google

Chlorbarium erzeugt in der Auflösung der tellurigen Säure einen weissen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff bewirkt in den sauren Auflösungen einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur, welcher sich in Schwefelammonium, Ammoniak und Alkalien löst.

Schwefelammonium giebt in einer alkalischen, gesättigten Lösung der tellurigen Säure ebenfalls einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur, der sich im Ueberschuss leicht löst.

Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien bewirken schwarze Niederschläge von Tellur. Dieselbe Reduction bewirken auch Zinnchlorür, metallisches Zink und eine alkalische Lösung von Traubenzucker.

Auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt, wird die tellurige Säure sehr leicht reducirt, das verflüchtigte Metall erzeugt, indem es wieder Sauerstoff aufnimmt, auf der Kohle einen weissen Beschlag von Tellurdioxyd. In Soda, Borax und Phosphorsalz löst sich die Säure am Platindraht zu einem farblosen Glase auf.

Die tellurige Säure ist wie die selenige Säure zweibasisch, entsprechend der Formel $TeO(OH)_2$. Sie bildet daher neutrale und saure Salze. Aber ausser diesen sind wie bei der selenigen Säure noch übersaure Salze bekannt von der Formel $Te_2O_5R_2$, welche man sich abgeleitet denken könnte von einer pyrotellurigen Säure, $Te_2O_5H_2 = \begin{matrix} Te\,O < OH \\ \quad > O \\ Te\,O < OH \end{matrix}$

Die Alkalisalze kann man durch direktes Zusammenbringen der Bestandtheile darstellen, die Salze der alkalischen Erden, Erden und Schwermetalle stellt man zum Theil durch Zusammenschmelzen dar, zum Theil durch Fällung der Auflösung des betreffenden Metalloxyds mit tellurigsaurem Alkali.

Die neutralen und zweifach sauren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden schwer löslich, die der übrigen Metalle unlöslich. In Salzsäure lösen sich fast alle Salze. Diese Auflösung besitzt eine gelbe Farbe, entwickelt aber wie die salzsaure Auflösung der tellursauren Salze kein Chlor. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der Lösung die tellurige Säure ab, durch Gegenwart von Weinsäure wird die Fällung verhindert.

Die tellurigsauren Salze sind grösstentheils schmelzbar und erstarren beim Erkalten krystallinisch, die übersauren Alkalisalze bilden geschmolzen ein farbloses Glas. Beim Glühen der Salze mit Kohle und Kali entsteht Tellurkalium, das sich in Wasser mit weinrother Farbe auflöst.

Eigenschaften und Zusammensetzung der einzelnen tellurigsauren Salze siehe bei den betreffenden Metallen.

Die tellurige Säure zeigt aber auch basische Eigenschaften; so löst sie sich leicht in Sauerstoffsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure auf und bildet mit ihnen Verbindungen. Diese sind farblos, besitzen einen widrigen, metallischen Geschmack und wirken in hohem Grade brecherregend. Aus ihren Auflösungen reduciren oxydirbare Körper leicht metallisches Tellur.

Das basische Sulfat, $(TeO_2)_2SO_3$ (53, 54), oder vielleicht $(TeO_4)_2SO_5$, bildet sich beim Auflösen von telluriger Säure in (mit dem 3—4fachen Gewicht Wasser) verdünnter heisser Schwefelsäure und scheidet sich aus der Auflösung beim Abdampfen in Blättchen aus, welche, unter der Lupe betrachtet, aus rhombischen Tafeln zu bestehen scheinen. Es löst sich etwas in kalter verdünnter Schwefelsäure.

Digitized by Google

Das basische salpetersaure Salz, $(TeO_2)_4N_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (53, 54), erhält man, wenn man Tellur mit überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15—1·35 behandelt und die erhaltene Lösung bei gelinder Wärme verdampft, bis sich auf der Oberfläche Kryställchen bilden. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in kleinen, rhombischen Nädelchen. Dasselbe Nitrat erhält man auch beim Auflösen von telluriger Säure in nicht zu concentrirter Salpetersäure. Die Verbindung zersetzt sich erst bei der Schmelztemperatur des Bleis unter Entwicklung rother Dämpfe, während Tellurdioxyd zurückbleibt. Durch überschüssiges heisses Wasser zersetzt es sich, wie das vorhergehende Salz unter Abscheidung von Tellurdioxyd.

Durch Einwirkung von Weinsäure auf die Alkalisalze der tellurigen Säure entstehen dem Brechweinstein analog zusammengesetzte Verbindungen, durch Einwirkung von Oxalsäure ein Kaliumhexatellurid, $6TeO_2, K_2O + 2H_2O$; ein weisses, amorphes Pulver (53, 59).

Tellurtrioxyd, Tellursäureanhydrid, TeO_3, entsteht aus der Tellursäure beim Erhitzen über 160°. Es bildet eine schön pomeranzengelbe Masse. Es zeichnet sich aus durch sein indifferentes Verhalten gegen chemische Agentien. So wird es weder von kaltem und kochendem Wasser, noch von kalter Salzsäure, heisser und kalter Salpetersäure, sowie verdünnter Kalilauge angegriffen. Erst sehr concentrirte Kalilauge löst das Trioxyd beim Kochen allmählich zu tellursaurem Kalium. Heisse Salzsäure löst es unter Entwicklung von Chlorgas bei längerer Einwirkung zu telluriger Säure.

Verbindungen des Tellurdioxyds mit Halogenwasserstoffen.

Tellurdioxyd und Chlorwasserstoff (37). Salzsäure wird von Tellurdioxyd unter starker Wärmeentwicklung absorbirt, indem sich eine hellbraune Substanz bildet. Bei —10° mit Salzsäure gesättigt, entspricht die Masse der Formel $TeO_2, 3HCl$. Bei geringer Temperaturerhöhung zerfällt indess diese Verbindung unter Entwicklung von Salzsäure und es entsteht die Verbindung $TeO_2, 2HCl$, welche beim Erhitzen bis auf 90° beständig ist. Stärker erhitzt bildet sie unter Wasserabscheidung Telluroxychlorid, $TeOCl_2$ (s. dort).

Tellurdioxyd und Bromwasserstoff (37). Auch Bromwasserstoff wird von Tellurdioxyd absorbirt. Es entstehen tief braun gefärbte, zusammengeballte Krystallflitterchen. Bei —15° mit Bromwasserstoff gesättigt, entsteht die Verbindung $TeO_2, 3HBr$; eine schwarze, jodähnliche Masse. Sie ist nur unter —14° beständig. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in die Verbindung TeO_2, 2HBr und Bromwasserstoff. Die letztere ist bis 300° beständig und zerfällt erst dann in Telluroxybromür, $TeOBr_2$ und Wasser.

Tellurdioxyd und Jodwasserstoff und Fluorwasserstoff wirken ähnlich auf einander ein, doch sind die Produkte nicht näher untersucht.

Tellursäure, H_2TeO_4. 1832 von BERZELIUS entdeckt. Sie bildet sich beim Schmelzen der tellurigen Säure mit Salpeter oder chlorsaurem Kalium durch Einwirkung von Chlorgas auf tellurigsaures Alkali, sowie in geringer Menge beim Auflösen von Tellur in Königswasser.

Zur Darstellung schmilzt man Tellurdioxyd mit dem gleichen Gewichte Potasche oder Soda zusammen, löst das gebildete tellursaure Alkali in Wasser auf, fügt der Lösung noch 1 Thl. Kalihydrat hinzu und leitet so lange Chlorgas hindurch, bis der sich bildende Niederschlag vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht. Nachdem man etwa vorhandene

Digitized by Google

Schwefelsäure oder Selensäure durch etwas Chlorbarium ausgefällt hat, übersättigt man das Filtrat mit Ammoniak und setzt so lange Chlorbarium hinzu, als noch ein Niederschlag von tellursaurem Baryt entsteht. Derselbe wird filtrirt mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Dann behandelt man 4 Thle. des getrockneten tellursauren Baryts mit einem Gemisch von 1 Thl. englischer Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser bis zur vollständigen Umsetzung, filtrirt, concentrirt zunächst im Wasserbade und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Das so erhaltene Salz befreit man durch Zerreiben, Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren von der noch anhängenden Schwefelsäure (BERZELIUS).

Einfacher gestaltet sich die Darstellung (9), wenn man gleiche Aequivalente Tellurdioxyd, chlorsaures Kalium und Kalihydrat zusammenschmilzt. Man löst die Masse in Wasser auf und fällt die Tellursäure wieder durch Chlorbariumlösung aus. Man reinigt das aus dem Filtrat wie vorher erhaltene Salz durch Umkrystallisiren. Das in den Mutterlaugen bleibende Salz gewinnt man durch Ausfällen mit Alkohol.

Oder man stellt die Tellursäure dar (34), indem man die Lösung der Tellursäure in Salpetersäure mit Bleisuperoxyd kocht, im Filtrat das Blei durch Schwefelsäure ausfällt, das Filtrat zur Trockne dampft und zur Entfernung der Schwefelsäure mit Alkohol und Aether digerirt. Den Rückstand löst man dann in möglichst heissem Wasser auf und krystallisirt im Vacuum um.

Rasch eingedampft erhält man die Säure in einer glasigen Masse. Bei langsamer Verdunstung aber bekommt man die Tellursäure in schönen, monoklinen Krystallen. Sie zeigen meistens Zwillingsbildung und sind den Gypskrystallen ähnlich. Die Formel der krystallinischen Säure ist $H_2TeO_4 + 2H_2O$ oder $Te(OH)_6$. Spec. Gew. 2·34; 2·9999 bei 25·5° (55), das der Säure $Te(OH)_4$ (s. unten), 3·425 bei 18·8°. Bei der Oxydation von telluriger Säure in wässriger Lösung zu Tellursäure werden 25850 Cal., bei der von Tellur zu Tellursäure und Lösen in viel Wasser 107040 Cal. entwickelt (39).

Die Tellursäure besitzt einen metallischen, nicht sauren Geschmack. Röthet Lackmuspapier schwach. In kaltem Wasser löst sie sich nur langsam, aber in beträchtlicher Menge auf, von kochendem Wasser wird sie in jedem Verhältniss gelöst. Auch Säuren und Alkalien lösen sie auf. Alkohol löst sie wenig oder gar nicht.

Bei etwas über 100° verliert sie unter Beibehaltung der Krystallform die beiden Krystallwasser, so dass sie dann die Formel H_2TeO_4 besitzt. Diese Säure scheint auf den ersten Augenblick in Wasser ganz unlöslich zu sein; doch löst sie sich bei längerem Kochen mit Wasser zwar sehr langsam, aber vollständig auf.

Bei 160° geht die Säure dann in das Anhydrid, das Tellurtrioxyd über. Noch höher erhitzt, verwandelt sie sich weiter in tellurige Säure.

Schwefelwasserstoff ruft in der verdünnten Lösung zunächst keine Veränderung hervor. Lässt man aber die Lösung an einem warmen Orte in einer verschlossenen Flasche längere Zeit stehen, so färbt sie sich braun und die Wandungen der Flasche überziehen sich mit einer metallisch glänzenden Rinde von Schwefeltellur.

Auch die Tellursäure bildet wie die tellurige Säure neutrale, saure und übersaure Salze von den Zusammensetzungen: R_2TeO_4; $RHTeO_4$ und $RHTe_2O_7$. Mehrere dieser Salze kann man in zwei Modificationen darstellen, in

Digitized by Google

einer farblosen, in Wasser und Säuren löslichen, und in einer meist gelben, in Wasser und Säuren unlöslichen Modification. Letztere leiten sich von einem Pyrosäureanhydrid ab und sind wasserfrei. So giebt es die beiden vierfach tellursauren Alkalien

$$KHTe_2O_7 \text{ und } K_2Te_4O_{13} = 2KHTe_2O_7 -- H_2O.$$

Die Alkalisalze der ersten Modification sind in Wasser löslich, die Salze der übrigen Basen schwerlöslich oder unlöslich. Salzsäure löst die meisten Salze auf; die Lösung lässt sich, ohne dass eine Trübung eintritt, verdunsten und entwickelt beim Erhitzen Chlor, wobei die Tellursäure in tellurige Säure übergeht. Schwefligsaure Alkalien fällen aus der (salzsauren) Lösung metallisches Tellur.

Chlorbarium schlägt aus den Auflösungen der neutralen tellursauren Salze tellursauren Baryt nieder.

Die Eigenschaften der einzelnen Salze siehe bei den betreffenden Metallen.

Tellur und Schwefel.

Schwefel und Tellur lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Durch geringe Mengen von Tellur erhält der Schwefel eine rothe Farbe.

Tellurdisulfid, TeS_2 (von Berzelius entdeckt). Diese Verbindung erhält man als braunen Niederschlag durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung der tellurigen Säure.

Sie bildet getrocknet eine braunschwarze Masse, welche beim Reiben eine bleigraue Farbe und Metallglanz annimmt. Beim Erhitzen bläht sie sich auf ohne vollständig zu schmelzen und erstarrt beim Erkalten zu einer blasigen, grauen Masse. Höher erhitzt, zerfällt die Verbindung in sich verflüchtigenden Schwefel und zurückbleibendes Tellur.

Das Disulfid löst sich langsam, aber vollständig mit dunkelgelber Farbe in kochender Kali- oder Natronlauge auf, in concentrirtem Ammoniak aber nur in frisch gefälltem Zustande und auch nur in geringer Menge.

Es vereinigt sich mit Sulfobasen zu Sulfotelluriten und löst sich daher in Sulfhydraten unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Die Sulfotellurite der Alkalimetalle und des Magnesiums stellt man am besten durch Sättigen der wässrigen Lösungen der tellurigsauren Salze mit Schwefelwasserstoff dar, die der Metalle der alkalischen Erden, Erden und Schwermetalle erhält man mit Hilfe der Alkalisulfotellurite durch doppelte Umsetzung. Die festen wasserfreien Verbindungen der Alkalisulfotellurite besitzen eine braungelbe Farbe und lösen sich leicht in Wasser auf, schwieriger und unter Abscheidung von Tellurdisulfid in Alkohol. Säuren schlagen aus der Lösung Tellurdisulfid nieder. Im trocknen Zustande können sie, ohne Zersetzung zu erleiden, unter Luftabschluss geglüht werden, auch sind sie ziemlich luftbeständig. Die Lösungen hingegen zersetzen sich sehr schnell unter Bildung von unterschwefligsaurem Alkali und Abscheidung von Tellursupersulfur. Die Sulfotellurite der Schwermetalle verlieren beim Glühen den ganzen Schwefelgehalt oder nur einen Theil desselben und lassen dann reines Tellurmetall oder ein Gemenge von Tellurmetall mit Schwefelmetall zurück (Berzelius). Die einzelnen Verbindungen siehe bei den betreffenden Metallen.

Tellurtrisulfid, TeS_3 (von Berzelius entdeckt). Man erhält diese Verbindung, indem man eine Auflösung der Tellursäure mit Schwefelwasserstoff sättigt und längere Zeit in einer verschlossenen Flasche an einem warmen Orte

Digitized by Google

stehen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich braun und es scheidet sich an den Wandungen der Flasche das Trisulfid als schwarzgraue, metallglänzende Masse ab, die sich leicht in Flittern loslösen lässt.

Auch das Trisulfid bildet mit Sulfobasen Sulfotellurate, die man ähnlich wie die Sulfotellurite erhält.

Bei den Schwefelverbindungen des Tellurs lässt sich durch Schwefelkohlenstoff der Schwefel bis auf wenige Procente, deren Zurückbleiben auch wohl nur auf einen Gehalt an anderen Metallen zurückzuführen ist (59), entziehen, da die Verwandtschaft des Tellurs zum Schwefel eine sehr geringe ist. Eigentlich stellen daher die beiden Sulfide TeS_2 und TeS_3 keine chemischen Verbindungen, sondern nur ein Gemenge von Schwefel und Tellur in annähernd constanten Verhältnissen dar. Eigenthümlich ist dabei nur, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff jede Blase Schwefelwasserstoffgas einen feinen, rothen Niederschlag erzeugt, der sich erst an der Oberfläche schwach färbt, was darauf hindeutet, dass sich beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases wahre Schwefelverbindungen bilden.

Tellursulfoxyd, $TeSO_3$. Diese Verbindung entsteht, wenn man völlig trockenes, gepulvertes Tellur in ganz reines Schwefelsäureanhydrid bei 30—35° einträgt (56). Das Schwefelsäureanhydrid nimmt alsbald eine rothe Farbe an und verwandelt sich schliesslich in eine zähe Masse von Tellursulfoxyd oder Tellurschwefeltrioxyd. War das Anhydrid völlig rein, so bleibt das Sulfoxyd farblos, bei einem Gehalt an Schwefelsäure hingegen tritt schwächere oder stärkere Färbung ein. Nachdem das überschüssige Anhydrid abgegossen und der Rest durch vorsichtiges Erwarmen entfernt ist, kühlt man ab und erhält das Sulfoxyd so als eine rothe Masse.

Nach Divers und Shimose stellt man das Sulfoxyd in etwas modificirter Weise dar (52). Das Schwefelsäureanhydrid wird in einem in mehrere Abtheilungen ausgezogenen Verbrennungsrohre erst dargestellt durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd und durch Ueberdestilliren in die verschiedenen Abtheilungen rectificirt, indem diese nach jeder Destillation abgeschmolzen werden. Wenn nur noch zwei Abtheilungen vorhanden sind, wird in die eine das fein gepulverte Tellur gebracht und durch Ueberfliessenlassen des Anhydrids mit diesem zusammengebracht. Nach einiger Zeit tritt Reaction ein. Das überschüssige Schwefelsäureanhydrid wird dann abgegossen und das noch anhängende Anhydrid durch Evacuirung entfernt. Das so dargestellte, schön rothe Tellursulfoxyd ist amorph und fest. Es schmilzt bei 30°. In dünnen Schichten ist es durchsichtig. Bei gewöhnlicher Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre ist es beständig. Ungereinigt zersetzt es sich mitunter unter Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure. Wird es längere Zeit auf 35° erhitzt, so verändert es seine Farbe und wird rothbraun, bei 90° geschieht diese Umwandlung fast momentan. Beim Erhitzen auf 130° erweicht die Masse und schrumpft zusammen, beim weiteren Erhitzen auf 180° wird sie porös. Bei dieser oder höherer Temperatur wird die Masse unter Entwicklung von schwefliger Säure schwarz und fest und besteht dann aus Monoxyd.

Die braun gewordene Masse hat indess noch die Zusammensetzung des Tellursulfoxyds und stellt deshalb nur eine besondere Modification desselben dar; sie bleibt beim Digeriren mit Schwefelsäureanhydrid unverändert, löst sich wie die rothe Modification in Schwefelsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure mit Amethystfarbe auf.

Digitized by Google

Mit Wasser zersetzen sich die beiden Modificationen in Tellur, Tellurmonoxyd, Tellurdioxyd, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Die beiden Modificationen haben vielleicht die Formel

$$\begin{matrix} Te \\ | \\ O \end{matrix} \!\!>\! SO_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Te - O \\ | \quad\quad | \\ O - SO_2 \end{matrix} .$$

Basisches Tellursulfat, $(TeO_2)_2SO_3$, s. bei telluriger Säure.

Tellursulfat, $Te(SO_4)_2$, s. bei Tellurmonoxyd.

Verbindungen mit den Halogenen (11, 49).

Tellur bildet mit den Halogenen je zwei Verbindungen, in denen das Tellur zwei- und vierwerthig auftritt, entsprechend den Formeln TeX_2 und TeX_4. Diese Halogenide entsprechen also den Sauerstoffverbindungen Tellurmonoxyd und Tellurdioxyd. Die dem Tellurtrioxyd entsprechende Halogenverbindung ist dagegen nicht bekannt. Auch das beim Schwefel und Selen vorkommende Monohalogenid, Te_2X_2, ist bis jetzt noch nicht dargestellt.

a) Chloride.

Tellurdichlorid, $TeCl_2$. Man stellt diese Verbindung dar, indem man 1 Thl. fein gepulvertes Tellur in einem Destillationskolben bis zur völligen Ueberführung in Tetrachlorid im Chlorstrome erhitzt, hierauf noch 1 Thl. Tellur hinzufügt, kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt und destillirt. Es geht dann das entstandene Dichlorid bei 324° (49), 327° corr. (50) constant über.

Man kann das Dichlorid auch direkt aus Tellur oder natürlichem Tellursilber gewinnen, indem man über dieselben einen schwachen Strom von Chlorgas leitet, muss es dann aber von beigemengtem Tellurtetrachlorid durch partielle Destillation trennen.

Das Dichlorid bildet eine schwarze, amorphe Masse von erdigem Bruch, die bei 175° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. Der Dampf desselben hat eine schmutzig rothe Farbe (49), zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum und hat eine Dampfdichte von 6·6—7·0 entsprechend der Formel $TeCl_2$. Durch Zutritt von Sauerstoff oder Luft nimmt der Dampf des Dichlorids eine gelbe Farbe an, indem sich Tetrachlorid und Tellurdioxyd bilden, welche sich bei längerem Erhitzen allmählich zu Oxychlorid umzusetzen scheinen.

Das Dichlorid raucht nicht an der Luft, zieht aber Feuchtigkeit an; durch Einwirkung einer grösseren Menge von Wasser wird es milchweiss unter Bildung von telluriger Säure. Von Salzsäure wird es zerlegt, indem sich die Hälfte des Tellurs metallisch abscheidet, während die andere Hälfte als tellurige Säure in Salzsäure gelöst bleibt.

Es lässt sich mit Tellur sowohl als mit Tellurtetrachlorid in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$, erhält man am besten (49), indem man fein gepulvertes Tellur in einem Destillationskölbchen in einem Strom von Chlorgas erhitzt, bis dasselbe eine bernsteingelbe Farbe angenommen hat. Man reinigt das entstandene Tetrachlorid durch fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom.

Es bildet eine farblose, krystallinische Masse, die bei 214° schmilzt und bei 380° unzersetzt siedet. Die Dampfdichte wurde bestimmt zu 9·028 und 9·224 bei 448°; zu 8·859 und 8·468 bei 530°, während die Formel $TeCl_4$ eine Dampfdichte von 9·32 verlangt. Auch das optische Verhalten bestätigt die Formel $TeCl_4$; denn da der Dampf kein Absorptionsspectrum zeigt und das Dichlorid

Digitized by Google

ein solches besitzt, geht daraus hervor, dass das Tetrachlorid nicht in Chlor und Dichlorid zerfallen kann.

Es zerfliesst sehr leicht an der Luft und wird von kaltem Wasser unter Bildung von basischem Salz und wasserhaltiger, telluriger Säure zersetzt. Kochendes Wasser löst es auf, aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten tellurige Säure ab; von verdünnter Salzsäure wird es unverändert aufgelöst. Aus einer Mischung der Lösung des Tetrachlorids mit einer Lösung eines Chloralkalis erhält man beim Abdampfen Doppelsalze. Eine Doppelverbindung von Tellurtetrachlorid und Aluminiumchlorid bildet sich beim Zusammenschmelzen der beiden Halogenverbindungen (10).

Das Tetrachlorid absorbirt (18), ohne selbst besonders abgekühlt zu sein, Ammoniakgas, indem es dabei aufschwillt und eine grüngelbe, luftbeständige Masse von

Tellurtetrachlorid-Ammoniak, $TeCl_4, 2NH_3$ bildet. Diese Verbindung zerfällt mit Wasser in tellurige Säure und Salmiak. Beim Erhitzen zerfällt sie in Tellur, Chlorammonium, Chlorwasserstoff und Stickstoff.

Telluroxychlorid, $TeOCl_2$. Dasselbe bildet sich beim Erhitzen der Verbindung $TeO_2, 2HCl$ (s. unter Tellurdioxyd) über 90°, indem sich Wasser abscheidet nach der Gleichung:

$$TeO_2, 2HCl = TeOCl_2 + H_2O.$$

Bei höherer Temperatur bildet dasselbe unter Entstehung eines orangerothen Dampfes ein weisses, krystallinisches Sublimat von Tellurtetrachlorid, während amorphes Dioxyd zurückbleibt nach der Gleichung:

$$2TeOCl_2 = TeO_2 + TeCl_4.$$

b) Bromide.

Tellur und Brom vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung.

Tellurdibromid, $TeBr_2$. Man stellt es am besten dar, indem man ein Gemisch von Tellurtetrabromid und fein gepulvertem Tellur destillirt. Das Dibromid geht dabei als ein violetter Dampf über, welcher sich zu feinen, dunkelschwarzgrünen Krystallnadeln verdichtet. Zerrieben bildet es ein gelblich olivengrünes Pulver. Es schmilzt bei etwa 210°, siedet im Vacuum bei 280°, sublimirt aber schon bei 200°. Es ist ungemein hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von telluriger Säure.

Tellurtetrabromid, $TeBr_4$. Man stellt die Verbindung dar, indem man in eine mit Eis abgekühlte, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre Brom bringt und unter öfterem Umrühren die berechnete Menge fein gepulvertes Tellur hinzusetzt. Das überschüssige Brom dampft man im Wasserbade ab.

Oder man übergiesst in einem verschliessbaren Kolben Tellur mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, setzt alsdann Brom hinzu und lässt den Kolben so lange stehen, bis das Brom verschwunden ist. Die Einwirkung erfolgt rascher, wenn man den Kolben von Zeit zu Zeit umschwenkt. Aus der rubinrothen Lösung scheidet sich dann beim Verdampfen im Wasserbade das Tetrabromid im trockenen Zustande ab.

Es bildet eine feste, rothgelbe Masse, welche schon bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelrothen, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Lässt sich im Vacuum (59) bei ca. 300° unzersetzt sublimiren und bildet dann feuerrothe, krystallinische

Digitized by Google

Krusten von ungewöhnlicher Pracht, die beim Erkalten eine schön orangerothe Farbe annehmen.

Wenig Wasser löst das Tetrabromid ohne Veränderung auf. Beim Verdünnen indess wird diese Lösung farblos, indem sich tellurige Säure und Bromwasserstoff bilden. Beim Verdunsten über Schwefelsäure bildet sich wieder das Tetrabromid, das sich dann mit Krystallwasser in rubinrothen Krystallen abscheidet (Berzelius).

Es bildet mit Bromalkalimetallen zinnoberrothe Doppelsalze. (Siehe bei den betreffenden Metallen.)

Telluroxybromid, $TeOBr_2$, erhält man analog dem Oxychlorid aus der Verbindung $TeO_2, 2HBr$ (s. unter Tellurdioxyd) beim Erhitzen über 300°. Schwach gelb gefärbte Masse. Schmilzt bei höherer Temperatur zu einer tief gefärbten, fast schwarze Dämpfe entwickelnden Flüssigkeit, indem es dabei theilweise in Tellurdioxyd und Tellurtetrabromid zerfällt.

c) Jodide.

Tellur und Jod lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Man kennt zwei Verbindungen, das Di- und das Tetrajodid (und Superjodid, TeJ_6?).

Tellurdijodid, TeJ_2.

Man stellt es dar durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Jod und Tellur. Das überschüssige Jod verdampft. Das Tellurdijodid sublimirt in glänzend schwarzen, krystallinischen Flocken. Es ist leicht schmelzbar. In höherer Temperatur entweicht Jod. Wasser wirkt nicht auf dasselbe ein.

Tellurtetrajodid, FeJ_4, erhält man durch Digeriren von fein gepulverter telluriger Säure mit Jodwasserstoffsäure. Es bildet zarte, schwarze, abfärbende Körner. Sehr leicht zersetzbar. Schmilzt beim Erhitzen unter Verlust von Jod. Mit siedendem Wasser erhält man eine braune Auflösung, während ein basisches Jodid mit graubrauner Farbe ungelöst zurückbleibt.

Aus der Auflösung in Jodwasserstoffsäure scheiden sich beim Verdampfen farblose, metallglänzende Prismen ab, die wahrscheinlich eine Doppelverbindung des Tetrajodids mit Jodwasserstoffsäure darstellen. Es bildet mit Alkalijodiden Doppelsalze.

Tellurhexajodid, TeJ_6 (?) ist vielleicht in der braunen Auflösung der Tellursäure in Jodwasserstoffsäure enthalten.

d) Fluoride.

Es ist nur eine Verbindung bekannt, das

Tellurtetrafluorid, $TeFl_4 + 4H_2O$. Diese Verbindung entsteht durch Verdunsten der Lösung von telluriger Säure in Flusssäure (51). Bei gleichzeitigem Zusatz von Carbonaten oder Hydroxyden erhält man Doppelfluoride; die des Kaliums, Ammoniums und Bariums entsprechen der Formel $TeFl_4, RFl$, krystallisiren gut. Sie werden an der Luft trübe und zersetzen sich mit Wasser.

Physiologische Wirkungen der Tellurverbindungen.

In Bezug auf ihre physiologischen Wirkungen sind besonders die tellurigsauren Salze untersucht (63). Die löslichen Tellurite wirken brechenerregend und in grösseren Gaben giftig. (Analog wie die Selenite). Der Athem sowie Harn und Schweiss nehmen schon nach Einnahme geringer Gaben dieser Verbindungen (0·05 Grm.) sofort einen knoblauchartigen Geruch an. Der Mageninhalt erscheint, wahrscheinlich durch reducirtes Tellur, schwarz gefärbt.

Digitized by Google

Analytisches Verhalten.

Das Tellur selbst ist durch sein Aussehen und sein chemisches Verhalten leicht zu erkennen. (Siehe Eigenschaften). So bildet es beim Schmelzen mit verkohltem Weinstein Tellurkalium, das sich in Wasser mit rother Farbe löst und an der Luft das Tellur wieder abscheidet. Charakteristisch ist auch die röthliche Farbe, welche es selbst, sowie seine Erze, der concentrirten Schwefelsäure ertheilen. Im beiderseits offenen Glasrohr erhitzt, bildet es tellurige Säure, die an den oberen Theil der Röhre sublimirt und beim Erhitzen schmilzt, während Antimonoxyd sich verflüchtigt. Vor der äusseren Löthrohrflamme giebt es ein Sublimat von telluriger Säure, welche beim Daraufblasen mit der Reductionsflamme diese grün färbt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt mit intensiv blauer, grün gesäumter Flamme unter Entwicklung eines dicken, weissen Rauches von telluriger Säure und unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches.

Die in der Natur vorkommenden Tellurerze sind in Wasser unlöslich; lösen sich aber in Salpetersäure; die künstlich dargestellten sind zum Theil in Wasser, meistens aber in Salzsäure löslich.

Vor der Löthrohrflamme, beim Erhitzen im beiderseits offenen Glasrohr, gegen concentrirte Schwefelsäure verhalten sich die Tellurerze wie oben beim Tellur angegeben.

Die tellurige Säure im wasserhaltigen Zustand sowie die Tellurite lösen sich in Säuren auf. Aus der salpetersauren Lösung setzt sich nach einiger Zeit wasserfreie, unlösliche, tellurige Säure ab. In den nicht zu sauren Auflösungen in Säuren, besonders in Salzsäure, erzeugt Wasser einen Niederschlag von wasserhaltiger telluriger Säure.

Schwefelwasserstoff erzeugt in den sauren Auflösungen sofort einen Niederschlag von braunem Schwefeltellur. Schweflige Säure erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Tellur.

Tellursäure und Tellurate. Die Tellursäure unterscheidet sich von der tellurigen Säure durch ihre grössere Auflöslichkeit in Wasser. Die Tellurate unterscheiden sich von den Telluriten leicht dadurch, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor entwickeln, indem tellurige Säure gebildet wird. Auch werden die Lösungen nicht durch Wasser gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt erst nach einigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe an einem warmen Ort einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur.

Die quantitative Bestimmung des Tellurs geschieht in den meisten Fällen durch Abscheidung im metallischen Zustande. Hat man das Tellur als tellurige Säure in Auflösung, so bestimmt man es, indem man die tellurige Säure durch schweflige Säure, schwefligsaures Alkali, oder durch Traubenzucker in alkalischer Lösung (62) reducirt, das ausgeschiedene metallische Tellur auf einem gewogenen Filter bei gelinder Wärme sorgfältig trocknet und wägt.

Bei der Reduction mit schwefliger Säure muss die Lösung frei von Salpetersäure und so sauer sein, dass durch schwefligsaures Alkali kein weisser Niederschlag von telluriger Säure entsteht, auch ist es nöthig, die Lösung vor der Fällung möglichst zu concentriren.

Ist das Tellur als Tellursäure vorhanden, so verwandelt man dieselbe durch Erwärmen mit Salzsäure, bis kein Chlor mehr entweicht, in tellurige Säure und verfährt weiter wie angegeben.

Digitized by Google

Die Tellursäure kann man in der Auflösung der tellursauren Salze auch als basisch tellursaures Silberoxyd bestimmen (BERZELIUS). Man versetzt die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silber, filtrirt, löst den Niederschlag in Ammoniak auf, dampft das Ammoniak ab, bringt das basische Salz auf ein gewogenes Filter, trocknet sehr vorsichtig und wägt.

Maassanalytisch lässt sich das Tellur nach BRAUNER (60, 61) bestimmen, indem man dasselbe aus einer salzsauren Lösung von telluriger Säure durch Erwärmen mit überschüssiger, titrirter Zinnchlorürlösung ausfällt, nach der Gleichung:

$$TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 2H_2O.$$

Man verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und titrirt nach dem Absetzen des Tellurs in einem aliquoten Theil der Lösung das überschüssige Zinnchlorür zurück.

Oder man führt die tellurige Säure durch Permanganat in Tellursäure über nach der Gleichung:

$$3TeO_2 + 2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3TeO_3.$$

Man setzt bei dieser Methode $\frac{1}{10}$ Permanganat bis zum deutlichen Vorwalten hinzu, dann halb soviel Cbcm. $\frac{1}{10}$ Oxalsäure und titrirt die Oxalsäure zurück.

Trennung des Tellurs von anderen Elementen.

Von den Oxyden der durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle trennt man die tellurige Säure, indem man das Tellur durch schweflige Säure oder schwefligsaures Alkali niederschlägt, oder auch, indem man aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff das Tellur ausfällt, filtrirt, das Schwefeltellur durch Digeriren mit Königswasser oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium wieder auflöst, filtrirt und nach Entfernung vorhandener Salpetersäure das Tellur durch schweflige Säure niederschlägt. Von den Oxyden der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle, deren Schwefelverbindungen aber in Schwefelammonium resp. Schwefelalkalien unlöslich sind, sowie von den nur durch Schwefelammonium resp. Schwefelalkalien fällbaren Metallen trennt man das Tellur durch Behandlung mit diesen Reagentien.

Von den meisten Metallen kann man das Tellur auch durch Ueberführung in Chlortellur nebst sich anschliessender Destillation trennen.

Von Arsen, Antimon und Zinn trennt man es durch schwefligsaures Alkali.

Die Trennung des Tellurs vom Selen siehe unter »Reinigung« und »Darstellung«. HINRICHSEN.

Terbium.*) MOSANDER hatte, wie schon in Bd. III, pag. 605 erwähnt worden ist, in der Yttererde des Gadolinits drei verschiedene Erden gefunden. Von diesen war die schwächste Base die Erbinerde, welche ausserdem durch ihre gelbe Farbe und durch die Eigenschaft charakterisirt war, dass ihr Sulfat mit Kaliumsulfat ein wenig lösliches Doppelsalz bildete. Die Salze der Erbinerde und der Yttererde waren farblos, die der dritten, der Terbinerde, dagegen rosaroth.

BERLIN fand später in der Yttererde nur zwei Oxyde und nannte das wenigst basische derselben Erbinerde, obgleich dasselbe rosa gefärbte Salze lieferte wie

*) 1) DELAFONTAINE, Zeitschr. f. Chem. (2) 2, pag. 230. 2) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 247. 3) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 197. 4) DELAFONTAINE, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 238. 5) DELAFONTAINE, Ann. 134, pag. 108; Arch. sc. phys. et nat. 25, pag. 112. 6) ROSCOE u. SCHUSTER, Chem. Soc. Journ. 1882, pag. 283. 7) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 102, pag. 395; 11, pag. 474.

Digitized by Google

die Terbinerde MOSANDER's. Seitdem wird die Basis der rosa gefärbten Salze als Erbinerde bezeichnet.

Trotz der entgegenstehenden Untersuchungen von BERLIN, BAHR und BUNSEN, CLEVE (s. den Art. Erbium) hatte DELAFONTAINE stets die Existenz der dritten Erde MOSANDER's behauptet. Er sowohl, als auch MARIGNAC erklärten, dass die inzwischen (1878) von LAWRENCE SMITH im Samarskit von Nord-Carolina entdeckte Erde, deren Metall dieser Mosandrum genannt hatte, mit der dritten Gadolinit-Erde MOSANDER's identisch sei und dass sie Terbinerde heissen müsse. Allerdings sollte diese Erbinerde MOSANDER's eine schwächere Basis sein als seine Terbinerde, d. h. als die heute Erbinerde genannte Erde, was nicht zutreffend ist. Immerhin, es führt jetzt die von DELAFONTAINE beschriebene Erde, identisch mit dem Mosandrumoxyd von LAWRENCE SMITH, den Namen Terbinerde.

Darstellung der Terbinerde. Nach DELAFONTAINE (1) wird die Lösung der Gadoliniterden mit saurem oxalsaurem Kalium fractionirt gefällt, der erste Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so dass etwa ein Drittel desselben in Lösung geht. Der rosafarbige Rückstand wird geglüht und in das salpetersaure Salz übergeführt, und aus dessen Lösung mittelst Kaliumsulfats ein Kaliumdoppelsulfat gefällt, das in überschüssigem Kaliumsulfat schwer löslich ist. Dies Salz (früher als Erbiumsalz bezeichnet) ist rosa gefärbt, verliert aber durch wiederholte Waschungen mit kalt gesättigter Kaliumsulfatlösung die durch Spuren von Didymoxyd hervorgebrachte rothe Farbe; seine Lösung giebt dann kein Absorptionsspectrum mehr.

MARIGNAC (2) hat durch weitgehende partielle Zersetzung der Nitrate der Gadoliniterden, durch Erhitzen, Lösen der Erden in Salpetersäure, Fällen mit Oxalsäure, Waschen der Niederschläge mit Kaliumsulfatlösung, Darstellung und Krystallisation der ameisensauren Salze, Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Oxalats reine Terbinerde dargestellt. Auch CLEVE (3) hat im Gadolinit Terbinerde gefunden.

Den an Terbinerde verhältnissmässig reichen Samarskit verarbeitete DELAFONTAINE (4) folgendermaassen: Aus der Nitratlösung der Erden wurden durch Kaliumsulfat die Kaliumdoppelsalze des Didyms und der Gadoliniterden gefällt. Die aus den Doppelsalzen abgeschiedenen Erden wurden wiederum in Salpetersäure gelöst und wieder mit Kaliumsulfat gefällt. Die sodann hergestellte salpetersaure Lösung der Erden wurde bis zum Syrup eingedampft und mit Natriumsulfat bis zur Sättigung vermischt. Aus den nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystallen (*A*) wurden ebenso wie aus der Lösung (*B*) mittelst der Oxalate die Erden abgeschieden. Die aus *A* gefällten Erden sind dunkler gelb, reicher an Terbinerde und ärmer an Didymerde, als die Fällungen aus *B*. Jene werden wiederholt in Salpetersäure gelöst und die Lösungen mit Oxalsäure gefällt. Schliesslich werden die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Erden in Ameisensäure gelöst, in welcher Säure die Ceritoxyde schwer löslich sind. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich ein weisser, amorpher Körper aus, der durch Glühen, wiederholtes Lösen in Ameisensäure und Concentriren der Lösung gereinigt wird. Ameisensaures Yttrium und -Erbium krystallisiren erst aus syrupdicker Lösung. Durch Glühen des vorher abgeschiedenen und gereinigten Formiats erhält man reine Terbinerde.

Eigenschaften und Verbindungen. Das Metall Terbium ist nicht isolirt worden. Die wasserfreie Terbinerde, welche man durch Glühen des Hydroxyds erhält, ist nach DELAFONTAINE orangegelb und wird durch Glühen im Wasserstoffstrom dauernd rein weiss. Das durch Glühen des Oxalats erhaltene Oxyd ist hellgelb. Beim Glühen strahlt die Erde ein rein weisses Licht aus.

Das Terbiumhydroxyd wird aus den Lösungen der Terbiumsalze durch Alkali als weisser, gallertartiger Niederschlag gefällt. Es ist eine starke Base, die Ammoniak aus den Ammoniumsalzen frei macht und Kohlensäure aus der

Digitized by Google

Luft anzieht. Das Hydroxyd ist ebenso wie das Oxyd in Säuren löslich und bildet damit farblose Salze, welche zugleich süss und herbe schmecken.

Terbiumsulfat, $Tr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in Form leicht röthlicher Krystalle aus, isomorph mit Didymsulfat.

Terbium-Kaliumsulfat wird aus der Lösung des Sulfats durch überschüssiges Kaliumsulfat ausgefällt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Kaliumsulfatlösung.

Terbiumnitrat bildet eine weisse, etwas zerfliessliche Masse. Beim Glühen desselben entsteht zunächst basisches Salz, dann Terbiumoxyd.

Terbiumcarbonat wird als weisser Niederschlag gefällt, welcher in Ammoniumcarbonat weniger löslich ist, als Yttriumcarbonat.

Man kennt ferner das ameisensaure, essigsaure und oxalsaure Salz.

Durch Fällen der Lösung des Sulfats mit Ammoniumoxalat und Glühen des Oxalats fand DELAFONTAINE (5) das Atomgewicht des Terbiums zu 113·5, vorausgesetzt, dass der Terbinerde die Formel Tr_2O_3 zukommt. MARIGNAC giebt die Zahl 148·5. Nach LECOQ DE BOISBAUDRAN (7) ist in der dunkeln Terbinerde Tr = 163·1, in der hellen Tr = 161·4. Später corrigirt derselbe Autor die erstere Bestimmung zu 159·48.

Das Emissionsspectrum ist von ROSCOE und SCHUSTER (6) untersucht worden. Ein Theil der von diesen angegebenen Linien gehören übrigens den Spectren des Didyms und des Samariums an. Die Lösungen der Terbiumsalze sind dadurch charakterisirt, dass sie keine Wellen, welche kürzer sind als $\lambda = 2318$ (eine Cadmium-Linie) hindurchlassen.

Die Lösungen der Terbiumsalze werden durch Bariumcarbonat in der Kälte sowohl, als auch in der Wärme gefällt, aber nicht vollständig. R. BIEDERMANN.

Terpene.*) Als Terpene im weitesten Sinne des Wortes bezeichnet man diejenigen Kohlenwasserstoffe, denen die Formel C_5H_8 oder ein Vielfaches hiervon zukommt. Nach dieser Definition kann man die terpenartigen Kohlenwasserstoffe in drei Klassen theilen:

Hemiterpene oder Pentene, C_5H_8,
Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$,
Polyterpene, $(C_5H_8)_x$.

Zu den Vertretern der ersten Klasse gehört das Isopren, C_5H_8, welches aus den eigentlichen Terpenen und aus den Polyterpenen durch Zerfall bei höherer Temperatur entsteht. Durch Polymerisation lässt sich der genannte Kohlenwasserstoff in Terpene von der Formel $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ etc. zurückverwandeln. Zu den eigentlichen Terpenen $C_{10}H_{16}$, welche zum Theil in der Natur sehr verbreitet, aber lange nicht so zahlreich sind, wie man früher annehmen zu müssen glaubte, gehören Geranien, Phellandren, Pinen, Limonen, Dipenten, Camphen, Fenchen, Sylvestren, Terpinen, Terpinolen, Tanaceten und Methylisopropyldihydrobenzol.

Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich, je nachdem sie aus einer offenen Kette bestehen oder sich von einem 6gliedrigen Ringe ableiten, in zwei Hauptgruppen theilen, in olefinische Terpene (von den genannten ist hierher nur das Geranien, vielleicht auch das Phellandren zu zählen) und in ringförmige Terpene.

---

*) 1) WALLACH, Ber. 1892, pag. 1525. 2) BAEYER, Ber. 1893, pag. 232.

Digitized by Google

Die ringförmigen Terpene zerfallen wiederum in zwei Unterabtheilungen, nämlich in solche

mit einer Aethylenbindung (Pinen, Camphen, Fenchen; sie vereinigen sich nur mit 1 Mol. Halogen bezw. Halogenwasserstoffsäure.

mit zwei Aethylenbindungen (Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen, Tanaceten, Methylisopropyldihydrobenzol; sie vermögen 2 Mol. Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren zu binden).

Der wichtigste Vertreter der Polyterpene $(C_5H_8)_x$ ist der Kautschuk, welcher schon Band V. pag. 469 abgehandelt ist.

Von den Forschern, welche sich mit dem Studium dieser Kohlenwasserstoffe beschäftigt haben, ist vor allem WALLACH (1) zu nennen, welcher die einzelnen Isomeren erst scharf charakterisirte und dadurch eine Klassification der Terpene ermöglichte.

Bis vor kurzem gehörte diese Körperklasse zu den Verbindungen, welche nur in der grossen Werkstatt der Natur, nicht aber im Laboratorium erzeugt werden konnten. Doch auch dieses Vorrecht ist der Natur verloren gegangen, da es BAEYER (2) gelungen ist, durch Erhitzen des Dibromids des Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureesters mit Chinolin einen terpenartigen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der wahrscheinlich ein neues Isomeres dieser Körperklasse vorstellt und auch die charakteristischen Eigenschaften derselben besitzt.

In engster Beziehung zu den Terpenen stehen die Campher und die ätherischen Oele, welche in Bd. II, pag. 451 bezw. in Bd. VIII, pag. 280 abgehandelt sind.

I. Hemiterpene, C_5H_8.

Isopren*), dessen Isomere schon bei den Pentenen oder Valerylenen abgehandelt sind (vergl. Bd. I, pag. 29), entsteht neben Dipenten bei der trocknen Destillation von Kautschuk (1, 2, 4).

Darstellung. Man isolirt das Isopren aus dem Rohprodukt der Kautschukdestillation durch Erwärmen desselben im Wasserbad und durch Rectification der übergegangenen niedrig siedenden Antheile (4).

Das Isopren ist eine bei 34—35° (3), 37—38° (1), 35—39° (4), 45° (2) siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf 250—270° sich zu Dipenten (= Diisopren) polymerisirt und bei 20° das spec. Gew. 0·6823 besitzt. Dieses Hemiterpen, welches in der ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd und Kupferoxydul keine Niederschläge bewirkt, liefert bei der Oxydation mit Chromsäurelösung oder mit Salpetersäure Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure entstehen ölige Chloride, nach deren Entfernung durch Wasserdampf ein dem natürlichen Kautschuk völlig gleichendes Polyisopren zurückbleibt. Das Isopren verbindet sich mit den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren (5).

Das Monochlorhydrat, $C_5H_8 \cdot HCl$, neben dem Dichlorhydrat durch Einwirkung trockner Salzsäure auf Isopren erhalten, ist eine bei 85—91° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 0·885 besitzt. Durch Einwirkung von Silberoxyd entsteht ein bei 120—130° siedender Alkohol von angenehmem Geruch, welcher in Wasser leichter löslich ist als Amylalkohol; das sich von dieser Verbindung ableitende Acetat und die Jodide mischen sich nicht mit Wasser.

Das Dichlorhydrat, $C_5H_8 \cdot 2HCl$, siedet bei 143—145° und hat das spec. Gew. 1·079 bei 0°.

*) 1) WILLIAMS, Jahresber. 1860, pag. 495. 2) BOUCHARDAT, Jahresber. 1879, pag. 577. 3) TILDEN, Jahresber. 1882, pag. 405. 4) WALLACH, Ann. Chem. 227, pag. 295. 5) BOUCHARDAT, Bull soc. chim. 27, pag. 112.

Digitized by Google

Das Hydrochlorid des Dibromids, $C_5H_8 \cdot Br_2 \cdot HCl$, aus dem Monochlorhydrat durch Einwirkung von Brom in der Kälte erhalten, ist eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Das Monobromhydrat, $C_5H_8 \cdot HBr$, siedet bei 104—108° und hat bei 0° das spec. Gew. 1·192.

Das Dibromhydrat, $C_5H_8 \cdot 2HBr$, siedet bei 175—180° und hat bei 0° das spec. Gew. 1·623.

Das Tetrabromid, $C_5H_8 \cdot Br_4$, ist ein gelbliches Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist (TILDEN).

Die Jodhydrate, welche in reinem Zustande nicht erhalten wurden, zersetzen sich beim Erwärmen (BOUCHARDAT).

II. Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$.

A. Olefinische Terpene.

Geranien,*) durch Erhitzen (ca. 20 Minuten) von Geraniol mit dem doppelten Gewichte Kaliumhydrosulfat am Rückflusskühler auf 170° (1), bezw. bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid (2) erhalten und aus dem Reactionsprodukte durch Wasserdampf abgetrieben, ist ein bei 172—176° siedendes Oel, welches bei 20° das spec. Gew. 0·8232 und den Brechungsexponenten $n_D = 1{\cdot}4835$ besitzt. Aehnliche Terpene sind auch aus dem Coriandrol und Linalol, welche demgemäss als die diesen Kohlenwasserstoffen entsprechenden, olefinischen Campher aufzufassen sind, erhalten worden.

Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, vergl. Bd. II, pag. 455, sowie Ber. 1890, pag. 1098.

Geranial, Geraniumaldehyd, $C_{10}H_{16}O$, aus dem Geraniol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhalten, ist eine hellgelbe, citronen- und apfelsinenähnlich riechende Flüssigkeit, welche unter 12 Millim. bezw. 760 Millim. Druck bei 110—112° bezw. bei 224—228° siedet und bei 15° das spec. Gewicht 0·8972 besitzt (3).

Das Tetrabromid ist ein zähflüssiges Oel; die Bisulfitverbindung scheidet sich in weissen Krystallen ab.

Phellandren**) ist sowohl in seiner rechts- wie linksdrehenden Modification bekannt.

Rechts-Phellandren findet sich neben Anethol im sogen. Bitterfenchelöl (von *Anethum foeniculum*) (1, 2, 3), sowie in dem ätherischen Oel aus den Samen des Wasserfenchels (*Phellandrium aquaticum*) (3, 4, 8) und im Elemiöl (5).

Darstellung. Dasselbe wird durch fractionirte Destillation aus dem ätherischen Oele des Wasserfenchelsamens abgeschieden (PESCI).

Das Rechts-Phellandren ist eine bei 171—172° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche bei 10° das spec. Gew. 0·8558 besitzt. Beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 140—150° wandelt es sich in eine glasige Masse $(C_{10}H_{16})_x$ um, welche bei 86° schmilzt und bei 10° das spec. Gew. 0·9523 besitzt. Diese polymere Verbindung, welche in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, aber nicht in Alkohol löslich ist, dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ($[\alpha]_j = +103{\cdot}1°$ für die Lösung von 1·3 Grm. in 23 Cbcm. Chloroform) und zersetzt sich beim Destilliren.

---

*) 1) SEMMLER, Ber. 1891, pag. 683. 2) DODGE, Am. chem. Journ. 12, pag. 553; Ber. 1891 Ref., pag. 91. 3) SEMMLER, Ber. 1890, pag. 2965; Ber. 1891, pag. 201.

**) 1) CAHOURS, Ann. chem. pharm. 41, pag. 74. 2) BUNGE, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 579. 3) WALLACH, Ann. 239, pag. 40. 4) PESCI, Gazz. chim. 16, pag. 225. 5) WALLACH, Ann. chem. pharm. 252, pag. 102, Ber. 1889, Ref.; pag. 683. 6) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem. III., pag. 293, 2. Aufl. 7) WALLACH, Ann. chem. pharm. 246, pag. 233. 8) WALLACH u. GILDEMEISTER, Ann. chem. pharm. 246, pag. 282. 8) BAUER, Diss. Freiburg 1885.

Digitized by Google

Das Rechtsphellandren verbindet sich in der Kälte nicht direkt mit Brom und liefert mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure keine krystallisirten Verbindungen; es wird in eisessigsaurer Lösung durch Bromwasserstoffsäure in Dipenten, durch Schütteln mit alkoholischer Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt (3).

Derivate des Rechtsphellandren.

Phellandrennitrit, $C_{10}H_{16}N_2O_3$.

Darstellung. Eine Lösung von 200 Grm. Phellandren in 1000 Grm. Benzol wird mit 290 Grm. Schwefelsäure (mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt) versetzt und in dies Gemisch langsam und unter guter Kühlung eine concentrirte Lösung von 270 Grm. reinem, salpetrigsaurem Kalium eingetragen. Der sich ausscheidende Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser abgepresst, mit Holzgeist zerrieben und gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das in Chloroform gelöste und durch Methylalkohol wieder ausgefällte Phellandrennitrit aus viel warmem Aether umkrystallisirt (6).

Das Phellandrennitrit krystallisirt aus Aether in langen, bei 103° schmelzenden Nadeln, welche in Chloroform sehr leicht, in kaltem Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol und Ligroin fast gar nicht löslich sind; sein optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt $-183\cdot5°$. Die sich in Gegenwart von Lösungsmitteln langsam zersetzende Verbindung wird durch Reduction in Diamidophellandren, durch Behandlung mit Ammoniak in Nitrophellandren und in eine Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$ übergeführt (8).

Nitrophellandren, $C_{10}H_{15}\cdot NO_2$, entsteht neben der Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$ durch mehrstündiges Stehen von Phellandrennitrit (50 Grm.) mit Ammoniak (100 Cbcm.) vom spec. Gew. 0·9314 nach der Gleichung

$$2C_{10}H_{16}\cdot N_2O_3 = C_{10}H_{15}NO_2 + C_{10}H_{17}N_3O_4.$$

Die Trennung der beiden entstehenden Verbindungen erfolgt in der Weise, dass zunächst das Nitrophellandren der alkalischen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen wird. Die ätherische Lösung wird nach dem Waschen mit Salzsäure eingedunstet und der hinterbleibende Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das sich nun im Destillat findende Nitrophellandren wird in Aether aufgenommen und daraus in der üblichen Weise abgeschieden. Die in der Reactionslösung an Ammoniak gebundene Säure fällt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure aus (Pesci).

Das Nitrophellandren ist eine aromatisch riechende, die Schleimhäute angreifende, gelbe Flüssigkeit, welche im Vacuum gegen 150° unter Zersetzung siedet und sich in Alkohol, Aether etc., aber nicht in Wasser löst; es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts und geht bei der Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in Amidophellandren über.

Die gleichzeitig entstandene Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$ krystallisirt aus Ligroin in glänzenden, feinen Nadeln vom Schmp. 75—76°.

Amidophellandren, $C_{10}H_{15}\cdot NH_2$, entsteht durch Reduction von Nitrophellandren (Pesci).

Darstellung. In eine Lösung von Nitrophellandren (20 Grm.) in Essigsäure (60 Grm.) welche mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt ist, wird allmählich Zinkstaub (30 Grm.) eingetragen; nach einstündigem Erwärmen des Reactionsgemisches auf 70° übersättigt man mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Die in Lösung gegangene Base wird an Salzsäure gebunden und aus der sauren Flüssigkeit durch Destillation mit Natronhydrat abgeschieden.

Das Amidophellandren ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit von coniinartigem Geruch, welche aus der Luft rasch Kohlensäure anzieht und sich in Wasser schwer, in Aether, Chloroform, Alkohol leicht löst.

Das Sulfat, $(C_{10}H_{15}\cdot NH_2)_2H_2SO_4$, bildet lange Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Digitized by Google

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{15}\cdot NH_2\cdot PtCl)_2HCl_4$, ist ein gelber, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehender Niederschlag, welcher in kaltem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich ist.

Diamidophellandren, $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$, entsteht durch Reduction von Phellandrennitrit (Pesci).

Darstellung. Phellandrennitrit wird mit Alkohol angerührt und nach Zusatz von Eisessig allmählich mit Zinkstaub versetzt; nachdem noch das Reactionsgemisch eine Stunde lang Wasserstoff entwickelt hat, wird die mit Wasser verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinkt. Das Filtrat wird nach Zusatz von wenig Salzsäure im Vacuum eingedampft und aus dem hinterbleibenden Rückstande nach dem Uebersättigen mit Kalihydrat die Base durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden. Das Destillat, welches Mono- und Diamidophellandren enthält, wird mit Salzsäure neutralisirt und eingedunstet; zur Trennung der genannten Verbindungen wird der hinterbleibende Rückstand in Wasser aufgenommen und aus der mit wenig verdünnter Kalilauge alkalisch gemachten Lösung das Amidophellandren durch Aether ausgeschüttelt. Durch Zusatz von viel festem Kalihydrat scheidet sich alsdann die Diamidoverbindung aus, welche nach dem Abheben durch mehrtägiges Stehen in einer Kohlensäureatmosphäre in das Carbonat übergeführt wird; nachdem letzteres durch Stehen neben Schwefelsäure von dem beigemengten Ammoniak befreit ist, wird es durch Salzsäure zerlegt; die Abscheidung der Base aus dem Chlorhydrat erfolgt in der üblichen Weise durch Destillation mit Kalihydrat.

Das Diamidophellandren ist eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche nicht ganz unzersetzt bei 209—214° siedet und aus der Luft Kohlensäure anzieht; es ist in Wasser, Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich.

Das Platinsalz, $[C_{10}H_{16}(NH_2)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet in Wasser schwer lösliche Warzen.

Links-Phellandren, welches sich im australischen Eucalyptusöle (von *Eucalyptus amygdalina*) und neben Rechts-Phellandren im Elemiöle findet, stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit seinem rechtsdrehenden Isomeren überein, nur dass es die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt (78).

Phellandrennitrit, $C_{10}H_{16}N_2O_3$.

Darstellung. 5 Cbcm. des Eucalyptusöls werden mit 10 Cbcm. Petroläther verdünnt, eine Auflösung von 5 Grm. Natriumnitrit in 8 Grm. Wasser hinzugefügt und zu der Masse unter Umschütteln allmählich 5 Cbcm. Eisessig hinzugesetzt. Die sich abscheidenden sehr voluminösen Krystalle werden vor der Saugpumpe abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser und Methylalkohol durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Holzgeist gereinigt (8).

Das Nitrit aus Links-Phellandren zeigt in seinem Verhalten die allergrösste Aehnlichkeit mit der entsprechenden Verbindung aus Rechts-Phellandren; es schmilzt wie jenes bei 103°, dreht aber die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts.

B. Ringförmige Terpene.

a) mit einer Aethylenbindung.

$$\begin{array}{ccc} & CH\cdot C_3H_7 & \\ CH & & CH_2 \\ CH & & CH \\ & C\cdot CH_3 & \end{array}$$

Pinen,*) (Wallach), welches sich von allen Terpenen in der Natur am häufigsten findet, führt verschiedene Namen, z. B. Terebenten (1), Australen, Lauren (2), Oliben (2), Massoyen (3), Menthen (2, 4) — welche auf

*) 1) Brühl, Ber. 1892, pag. 142. 2) Wallach, Ann. Chem. 252, pag. 94; Ber. 1889, Rf., pag. 582. 3) Wallach, Ann. Chem. 258, pag. 319; Ber. 1890, Rf., pag. 642. 4) Brühl, Ber. 1888, pag. 145 resp. Andres u. Andreef, Ber. 1892, pag. 609. 5) Wallach, Ann. Chem. 227, pag. 287. 6) Jahns, Arch. Pharm. 227, pag. 174. 7) Brühl, Ber. 1892, pag. 547.

Digitized by Google

dessen Abstammung Bezug nehmen. Diese Bezeichnungen stammen aus einer Zeit, in welcher die Trennungsmethoden und die charakteristischen Reactionen noch nicht so ausgebildet waren, um diese Kohlenwasserstoffe, selbst wenn sie nur wenig verunreinigt waren, mit dem Pinen zu identificiren. Erschwert wurde der Nachweis dieses in der Natur sich so häufig findenden Kohlenwasserstoffes durch das verschiedenartige optische Verhalten, welches des öfteren Veranlassung war, dass derselbe für ein neues, noch nicht bekanntes Terpen angesprochen wurde. Erst der neueren Forschung ist es vorbehalten gewesen, dieses Gewirr von Thatsachen durch eindeutige Versuche zu klären, aus denen hervorgeht, dass das Pinen, ausser in seiner inaktiven Modification, in zwei optisch aktiven Componenten exisirt.

Vorkommen. Das Pinen, welches im Fichtennadel- (5), Wachholderbeer- (5), Macis- (2, 5), Salbei- (2, 5), Citronen- (5), Myrthen (6), Lorbeer- (2, 7), Obibanum- (2), sowie im Wermuth-, Minz-, Thymian, Anis- (?) (4), Bay- (8) und Kessoöl (9) nachgewiesen ist, findet sich besonders im Terpentinöl, dessen Hauptbestandtheil es ausmacht; vergl. Bd. VIII, pag. 297.

Darstellung des inactiven Pinens. Man erhitzt 10 Grm. Pinennitrosochlorid mit 30 Cbcm. Anilin und 80 Cbcm. Alkohol kurze Zeit am Rückflusskühler und destillirt nach Beendigung der stürmisch verlaufenden Reaction den gebildeten Kohlenwasserstoff und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab. Durch Versetzen des Destillats in der Kälte mit Wasser und überschüssiger Essigsäure wird das Anilin in das Acetat übergeführt, welches in die wässrige Schicht übergeht. Der sich als leichtes Oel abscheidende Kohlenwasserstoff wird noch wiederholt mit Wasser und Essigsäure behandelt und alsdann rectificirt (10a).

Darstellung der activen Pinene. Man wäscht das käufliche, meist säure- (Ameisen-Essigsäure- etc.) haltige Terpentinöl mit Soda und unterwirft es alsdann der fractionirten Destillation (10).

Das Pinen ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 155—156° (10, 11, 12) siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8749—8764 (12, 13), bei 20° ein solches von 0·858 (10a). 0·8587—0·8600 (12, 13) besitzt. Das specifische Drehungsvermögen der optisch aktiven Modificationen beträgt $(\alpha)_D = +32°$ (12), bezw. $-43·4°$ (13); der Brechungsexponent n_D des inaktiven Pinens ist $= 1·46553$ bei 21°. Das Pinen, welches beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Dipenten übergeht, zerfällt beim Hindurchleiten durch glühende Röhren in Wasserstoff, Isopren C_5H_8, Benzol, Toluol, m-Xylol, Cymol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen, Phenanthren und in Terpilen (= Terpinen) (14, 15). Beim Stehen an der Luft bildet sich unter theil-

8) MITTMANN, Arch. Pharm. 227, pag. 529; Ber. 1889, Rf., pag. 505. 9) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm. 228, pag. 483; Ber. 1890, Rf., pag. 699. 10) RIBAN, Bull. soc. chim. (5) 6, pag. 12. 10a) WALLACH, Ann. Chem. 252, pag. 132; 258, pag. 344. 11) SCHIFF, Ann. Chem. 220, pag. 94. 12) FLAWITZKY, Ber. 1887, pag. 1956. 13) KANONNIKOW, Journ. d. russ. physiol. chem. Gesellsch. 1881, pag. 268; Ber. 1881, pag. 1697, vergl. Dissert. Kasan 1880, pag. 101. 14) SCHULTZ, Ber. 1877, pag. 114. 15) TILDEN, Journ. chem. soc. 45, pag. 411. 16) KINGZETT, Jahresber. 1876, pag. 402. 17) SCHIFF, Ber. 1883, pag. 2012. 18) PAPASOGLI, Jahresber. 1876, pag. 400. 19) RENARD, Jahresber. 1880, pag. 448. 20) ROSER, Ber. 1882, pag. 293. 21) FITTIG u. KRAFFT, Ann. Chem. 208, pag. 74. 22) BAEYER, Ann. Chem. 155, pag. 276. 23) ORLOW, Journ. d. russ. physiol. chem. Ges. 15, pag. 44. 24) BERTHELOT, Jahresber. 1869, pag. 332. 25) WALLACH, Ber. 1892, pag. 1554; vergl. auch ARMSTRONG u. TILDEN, Ber. 1879, pag. 1754. 26) NAUDIN, Bull. soc. chim. 37, pag. 111. 27) LAFONT, Bull. soc. chim. 49, pag. 329. 28) BOUCHARDAT u. LAFONT, Bull. soc. chim. 45, pag. 167 u. 292. 29) MAUMENÉ, Jahresber. 1881, pag. 355. 30) LEXTREIT, Bull. soc. chim. 46, pag. 117. 31) TROMMSDORFF, Jahresber. 1803. 32) OPPERMANN, POGG. Ann. Phys. Chem. 22, pag. 199. 33) DUMAS, Ann. Chem. 9, pag. 56;

Digitized by Google

weiser Verharzung Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd (16), sowie ein aldehydartiger Körper, der dem Oele durch Natriumdisulfit entzogen werden kann. Dieser Aldehyd ist eine ölige, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit, welche nicht flüchtig ist, ammoniakalische Silberlösung reducirt und mit Anilin eine krystallinische Verbindung liefert. Bei längerer Einwirkung von Natrium auf sauerstoffhaltiges Terpentinöl entsteht ein Salz, aus dem durch verdünnte Salpetersäure eine in langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirende Säure (aus Wasser) vom Schmp. 97° abgeschieden wird, welche in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber sehr leicht löslich ist (18). Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Terpentinöl, Alkohol und wässriger Schwefelsäure entsteht Terpenhydrat, Cymol, Terpin und zwei Säuren, von denen die eine ein in Alkohol schwer lösliches, krystallinisches Kalksalz liefert, während das der anderen Säure von diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen wird. Die erstere Säure bildet ein Bleisalz, $C_{12}H_{22}SO_4Pb$, welches aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt (19).

Das Terpentinöl erleidet durch Behandlung mit Salpetersäure eine lebhafte Oxydation, welche sich bei Anwendung einer concentrirten Säure oder besser von Salpeterschwefelsäure bis zur Entzündung steigert. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bezw. mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, eine Säure $C_5H_6O_2$, Dimethylfumarsäure $C_6H_8O_4$, Oxalsäure, p-Toluylsäure, $C_8H_8O_2$, Terephtalsäure $C_8H_6O_4$, Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, Terechrysinsäure $C_6H_8O_5$, und Nitrobenzol, bezw. Essigsäure, Terebinsäure, Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ und etwas Terephtalsäure (20, 21). Beim Erhitzen mit Jodphosphonium (22) auf 300° oder mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 275° (23) bezw. mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2·02 auf 280° (24) entsteht $C_{10}H_{20}$ bezw. $C_{10}H_{18}$ (Siedep. 165°), $C_{10}H_{20}$ (Siedep. 170 bis 175°), $C_{10}H_{22}$ (Siedep. 155—162°) und C_5H_{12} (Siedep. 40°). Das Pinen, welches mit trockener Chlor- und Bromwasserstoffsäure, sowie mit Brom wohlcharakterisirte Verbindungen liefert, geht durch Einwirkung von feuchten Säuren in Terpineol, Terpinhydrat, Cineol, Dipenten, Terpinen und Camphen über (25); es vereinigt sich mit 2 Mol. unterchloriger Säure, mit 1 Mol. Nitrosylchlorid und bei —16° mit 2 At. Chlor, ohne Salzsäure zu entwickeln.

Beim Erhitzen mit Jod auf 230—250° entsteht m-Xylol, wenig Cymol und p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, ein Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{16}$ (Siedep. 189 bis 193°), Durol, sowie Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$. Die Produkte der Einwirkung

vergl. BLANCHET u. SELL, Ann. Chem. 6, pag. 259. 34) BERTHELOT, Ann. chem. phys. (3) 40, pag. 5 u. 31. 35) TILDEN, Ber. 1879, pag. 1131. 36) FLAWITZKY, Journ. d. russ. physiol. chem. Ges. 12, pag. 57. 37) WALLACH, Ann. Chem. 227, pag. 287; 239, pag. 4. 38) DEVILLE, Ann. chim. phys. 75, pag. 45 u. 54. 39) PAPASOGLI, Ber. 1877, pag. 84. 40) WALLACH, Ann. Chem. 239, pag. 7. 41) TILDEN, Jahresber. 1875, pag. 390. 42) WALLACH, Ann. Chem. 245, pag. 251. 43) WALLACH, Ann. Chem. 253, pag. 251. 44) WALLACH, Ann. Chem. 252, pag. 130. 45) MACKELYNE, Jahresber. 1879, pag. 396. 46) GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER, Ber. 1885, pag. 2223. 47) PESCI u. BETTELLI, Gazz. chim. 16, pag. 228 u. 239; Ber. 1886, Rf., pag. 875. 48) PESCI, Gazz. chim. 18, pag. 219; Ber. 1889, Rf., pag. 108. 49) PESCI, Gazz. chim. 21, pag. 1; Ber. 1889, Rf., pag. 204. 50) WHEELER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 170. 51) WALLACH, Ann. Chem. 259, pag. 309. 52) WALLACH u. LORENTZ, Ann. 268, pag. 197. 53) SOBRERO, Ann. Chem. 80, pag. 108. 54) ARMSTRONG u. POPE, Chem. Soc. 1891, pag. 315; Ber. 1891, Rf., pag. 764; vergl. Chem. Zeitg. 1890, pag. 838. 55) WALLACH u. FRÜHSTÜCK, Ann. Chem. 268, pag. 216. 56) WALLACH u. BERKENHEIM, Ann. Chem. 268, pag. 225. 57) ORLOW, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1883, pag. 44; Ber. 1883, pag. 799. 58) WAGNER, Ber. 1891, pag. 2187.

Digitized by Google

von Ameisensäure auf Terpentinöl sind von LEFONT und BOUCHARDAT untersucht (27, 28).

Verwendung. Das Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und dient daher zur Darstellung von Lacken und Firnissen; in der Malerei benutzt man es als Verdünnungsmittel. In der Medicin wird es als äusseres und inneres Mittel verwendet; man gebraucht es auch als Desinfectionsmittel, weil es gährungs- und fäulnisswidrig wirkt.

Die Quecksilberverbindung hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_2HgCl_2$ (29).

Das Pikrat, $C_{10}H_{16}\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet farblose Krystalle (30).

Pinenhydrochlorid, künstlicher Campher, $C_{10}H_{17}Cl = C_{10}H_{16}\cdot HCl$, durch Einleiten von trockener Salzsäure in gut abgekühltes (sodass jede Erwärmung vermieden wird) trockenes Pinen erhalten (31, 32, 33, 34, 35, 36, 37), scheidet sich aus Alkohol in gefiederten Krystallen ab, welche beim Trocknen zu einer sehr klebrigen Masse zusammensintern. Das nicht umkrystallisirte Chlorid ist eine kampherartige, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtige Masse, welche gegen 125° schmilzt und bei 207—208° so gut wie unzersetzt siedet. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali etc. entsteht Camphen (s. d.), während Brom (bei gewöhnlicher Temperatur) ohne Einwirkung bleibt.

Pinenhydrobromid, $C_{10}H_{17}Br = C_{10}H_{16}\cdot HBr$, wie das Hydrochlorid erhalten, zeigt grosse Aehnlichkeit mit der soeben beschriebenen Verbindung; es schmilzt bei etwa 90° und siedet etwas höher als das Chlorhydrat unter Zersetzung; bei der Abspaltung von Salzsäure entsteht Camphen (38, 39, 40).

Pinendibromid, $C_{10}H_{16}\cdot Br_2$ (40).

Darstellung. Trägt man in eine gut gekühlte Lösung von 100 Grm. trockenem Terpentinöl in 500 Grm. trockenem Tetrachlorkohlenstoff 40 Cbcm. Brom sehr allmählich ein, so bleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein schweres, dunkelgefärbtes Oel. Dieses wird mit überschüssigem, alkoholischem Kali mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach Entfernung des Alkohols der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der jetzt noch im Kolben hinterbleibende, dunkelbraun gefärbte, schwere, harzige Rückstand wird vom Wasser getrennt und mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol versetzt. Diese Lösung scheidet bei möglichst starker Abkühlung das Dibromid in Krystallen ab, welche mit etwas Alkohol nachgewaschen und aus Essigester umkrystallisirt werden. Ausbeute 7 § vom angewandten Terpentinöl.

Das Pinendibromid bildet farblose, sechseckige Krystalle, welche bei 169 bis 170° schmelzen und beim Erhitzen im Vacuum ohne vorher zu schmelzen sublimiren; es ist in kaltem Alkohol ungemein schwer, in warmem Essigester und in Chloroform leichter löslich. Bei zweistündigem Erhitzen auf 180° im Einschmelzrohr entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure Cymol.

Pinenhydrojodid, $C_{10}H_{17}J = C_{10}H_{16}\cdot HJ$, ist eine ölige Flüssigkeit (DEVILLE).

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}\cdot NOCl$ (41, 42).

Darstellung. Trägt man in ein durch Kältemischung gut gekühltes Gemenge von 50 Grm. Terpentinöl, Eisessig und Aethylnitrit nach und nach 15 Cbcm. rohe, 33proc. Salzsäure ein, so scheidet sich das Pinennitrosochlorid bald sehr gross krystallinisch ab, während das gleichzeitig entstehende Pinol in Lösung bleibt. Dasselbe wird abgesaugt und mit Alkohol gut nachgewaschen (42, 43).

Das Pinennitrosochlorid wird durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Methylalkohol als ein blendend weisses Krystallpulver erhalten, welches bei 103° schmilzt und dessen Lösungen optisch inactiv sind. Durch Einwirkung von Propyl-, Amyl-, Allylamin, Piperidin, Benzylamin entstehen die

Digitized by Google

entsprechenden Nitrolamine, während es durch alkoholisches Kali oder durch Diäthylamin unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, übergeführt wird.

Die Pinennitrolamine, welche durch Einwirkung der entsprechenden Amine auf Pinennitrosochlorid entstehen, spalten sich beim Erhitzen auf 160° in die ursprüngliche Base und in ein polymerisirtes Nitrosoterpen (gelbliches, amorphes Pulver) (42, 45).

Pinennitrolpropylamin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NH\cdot C_3H_7$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in weissen Krystallen vom Schmp. 96° ab.

Pinennitrolamylamin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$, bildet dünne, weisse Blättchen vom Schmp. 105—106° (aus 50proc. Alkohol).

Pinennitrolallylamin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NH\cdot C_3H_5$, scheidet sich aus 90proc. Alkohol in grossen, bei 94° schmelzenden Krystallen ab, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten.

Das Bromhydrat, $C_{10}H_{16}NO\cdot NH\cdot C_3H_5\cdot HBr$, durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine trockene, ätherische Lösung der Base erhalten, krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, an der Luft bald matt werdenden Nadeln vom Schmp. 147°.

Das Hydrobromid, $C_{10}H_{16}NO\cdot NH\cdot C_3H_5\cdot HBr$, durch Einwirkung von Brom auf die in Schwefelsäure gelöste Base erhalten, scheidet sich aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 138 bis 139° ab.

Das Bromhydrat des Dibromids, $C_{10}H_{16}NO\cdot NH\cdot C_3H_5\cdot Br_2\cdot HBr$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf die in Eisessig gelöste Base; weisser, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 163—164°.

Pinennitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NO\cdot C_5H_{10}N$, wird durch Erwärmen des Nitrosochlorids mit überschüssigem Piperidin erhalten und aus dem Reactionsgemisch durch Zusatz von Wasser als Oel gefällt, welches bald krystallinisch erstarrt; es schmilzt bei 118—119° (42).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}NO\cdot C_5H_{10}N\cdot HCl$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten, ist in Wasser schwer löslich.

Pinennitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, aus den entsprechenden Componenten in ähnlicher Weise wie das Pinennitrolpiperidin erhalten, scheidet sich aus Aether-Alkohol in schönen, rhombisch-hemiëdrischen Krystallen vom Schmp. 122—123° ab (44).

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{24}N_2O\cdot HCl$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten, krystallisirt aus Wasser in Prismen.

Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, entsteht beim Erhitzen von Nitrosylchlorid mit alkoholischem Kali, sowie beim Erwärmen mit Diäthylamin; es bildet monokline Krystalle, welche bei 129—130° bezw. 130—131° schmelzen und wenig oberhalb dieser Temperatur sublimiren; es ist in Wasser schwer, in heisser Natronlauge aber leicht löslich. Das Nitrosopinen wird in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub oder durch kurzes Kochen mit einer Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu Pinylamin reducirt (41, 44, 45, 46).

Pinylamin, $C_{10}H_{15}\cdot NH_2$, aus dem Nitrosopinen durch Reduction mittelst Zinkstaub und Eisessig erhalten, ist ein wasserhelles, an der Luft sich bald gelblich färbendes Oel von basischem, auffallend an Borneol erinnerndem Geruch; es siedet ohne Zersetzung unter 22—23 Millim. Druck bei 98—99°, bei gewöhnlichem Druck bei 207—208° und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Die Base, welche von den Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht aufgenommen wird, besitzt bei 17° das spec. Gew. 0·943. Wird das Chlorhydrat des Pinyl-

Digitized by Google

amins über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so zerfällt es in Chlorammonium und Cymol (10a, 52).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}NH_2 \cdot HCl$, krystallisirt in dünnen, bei 229—230° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln (aus Wasser), welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind.

Das Nitrat, $C_{10}H_{15}NH_2 \cdot HNO_3$, bildet lange, farblose Nadeln (aus Alkohol), welche in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

Das Sulfat, $(C_{10}H_{15} \cdot NH_2)_2H_2SO_4$, bildet kleine, drusenförmig angeordnete Nadeln, die sich oberhalb 200° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Das Rhodanat, $C_{10}H_{15}NH_2 \cdot CNSH$, krystallisirt in farblosen Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 135—136°, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich sind.

Das Oxalat, $(C_{10}H_{15}NH_2)H_2C_2O_4$, bildet glänzende, bei 247—248° unter Zersetzung schmelzende Krystallschuppen, welche von allen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen werden.

Das Pikrat bildet kleine, gelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{15}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Blätter oder Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und sich oberhalb 200° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Acetylpinylamin, $C_{10}H_{15}NH \cdot COCH_3$, scheidet sich aus Petroläther oder Alkohol in farblosen, bei 108—109° schmelzenden Krystallen ab, welche in Wasser nicht löslich sind (52).

Benzoylpinylamin, $C_{10}H_{15}NH \cdot COC_6H_5$, krystallisirt aus Eisessig oder heissem Petroläther in kleinen, weissen Nädelchen vom Schmp. 125° (52).

Monopinylharnstoff, $C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus Pinylaminchlorhydrat und Kaliumcyanat erhalten, bildet lange, weisse, bei 156° schmelzende Nadeln (52).

Benzylidenpinylamin, $C_{10}H_{15}N:CH \cdot C_6H_5$, durch Vermischen von Pinylamin und Benzaldehyd erhalten, scheidet sich aus Alkohol in schönen, sich bald zersetzenden Krystallen vom Schmp. 52—53° ab (52).

Furfurolpinylamin, $C_{10}H_{15}N:CH \cdot C_4H_3O$, bildet prachtvolle, bei 80 bis 81° schmelzende Krystalle (aus Alkohol) (52).

Salicylpinylamin, $C_{10}H_{15}N:CH \cdot C_6H_4(OH)$, scheidet sich aus Alkohol in glänzenden, gelben Krystallen vom Schmp. 108—109° ab (52).

Pinennitrosobromid, $C_{10}H_{16}NOBr$ (42).

Darstellung. In ein gut gekühltes Gemenge von 14 Cbcm. Terpentinöl, 20 Cbcm. Amylnitrit und 20 Cbcm. Aethylalkohol trägt man sehr allmählich und unter Umschütteln 7 Cbcm. Bromwasserstoffsäure von 60% ein, nachdem diese vorher mit 10 Cbcm. Alkohol verdünnt worden ist.

Das Pinennitrosobromid ähnelt dem Nitrosochlorid. Zersetzungsschmp. 91—92°.

Nitropinen, Nitroterpen, $C_{10}H_{15} \cdot NO_2$ (47, 48).

Darstellung. Man schüttelt 2 Thle. Nitrosopinen (durch Eintragen der Lösung von 135 Grm. salpetrigsaurem Kalium in ein abgekühltes Gemisch von 100 Thln. rechts- oder linksdrehendem Terpentinöl, 400 Grm. Wasser und 145 Grm. Vitriolöl erhalten) mit 1 Thl. wässrigem Ammoniak vom spec. Gew. 0·94. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser versetzt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Reactionsprodukt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand im Dampfstrom destillirt, wobei zuerst Terpentinöl, alsdann Nitroterpen übergeht.

Das Nitropinen ist ein gelbes, pfefferminzartig riechendes, nicht destillirbares Oel, welches im Sinne des Ausgangsmaterials dreht und in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich ist; das specifische Gewicht beträgt 1·0499. Bei der Reduction vermittelst Zinkstaubs und Essigsäure entsteht Amidopinen.

Digitized by Google

Amidopinen, $C_{10}H_{15}\cdot NH_2$, dem Pinylamin isomer, wird durch Reduction des Nitropinens mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten (47, 48).

Darstellung. Nachdem eine Lösung von 100 Thln. Nitropinen in 400 Thle. Alkohol mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt ist, trägt man allmählich 200 Thle. Zinkstaub und 200 Thle. Eisessig ein. Sobald keine Wärmeentwicklung mehr stattfindet, fügt man noch 50 Thle. Eisessig, 300 Thle. Wasser und 40 Thle. Zinkstaub hinzu, worauf durch mehrstündiges Kochen die Reaction zu Ende geführt wird. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser und nach Entfernen des Zinks durch Schwefelwasserstoff wird das Filtrat im Vacuum eingedunstet; der Rückstand wird mit Kalilauge übersättigt und die abgeschiedene Base mit Wasserdampf übergetrieben; das Destillat säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und engt es auf dem Wasserbade ein. Das hinterbleibende Sulfat wird durch festes Kali zerlegt und das frei gewordene Amidopinen im Vacuum über Kalihydrat destillirt.

Das Amidopinen ist ein nicht beständiges, unangenehm riechendes Oel, welches unter 9—13 Millim. Druck bei 94—97°, unter 40 Millim. Druck bei 117°, unter gewöhnlichem Druck bei 197—200° unter geringer Abspaltung von Ammoniak siedet, es ist leichter als Wasser und schwer in demselben löslich, leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}N\cdot HCl$, bildet perlmutterglänzende, viereckige Tafeln, welche sich gegen 140°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt +48·5, bezw. —48·6°.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{17}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet hexagonale Tafeln, welche in kaltem Wasser nicht löslich sind.

Das Oxalat $(C_{10}H_{17}N)_2C_2H_2O_4$, krystallisirt in Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Pinenphtalimid, $C_{10}H_{15}N(CO)_2C_6H_4$, durch Einwirkung von Amidopinen auf Phtalsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Ligroïn in rechtwinkligen Tafeln, welche bei 90—100° schmelzen und in Alkohol, Chloroform, Aether leicht, aber nicht in Wasser löslich sind; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt in ätherischer Lösung = — 35° 38′.

Das Pinenphtalimid wird durch Lösen in warmer Kalilauge in das entsprechende Salz der Pinenamidophtalsäure übergeführt (49).

Pinenamidophtalsäure, aus dem Kaliumsalz (s. oben) durch Salzsäure abgeschieden, krystallisirt aus Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in schönen Nadeln vom Schmp. 109—111°, die wenig beständig sind (49).

Das Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln, das Silbersalz ist amorph.

Pinenhypochlorit, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2 = C_{10}H_{16}(HClO)_2$, durch Vermischen von Terpentinöl mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure erhalten, ist ein gelblicher, neutraler, nicht unzersetzt destillirbarer Syrup, welcher in Alkohol und Aether leicht, in Wasser etwas löslich ist (50).

Pinol, $C_{10}H_{16}O$ (43, 51).

Darstellung, vergl. Pinennitrosochlorid. Nach Behandlung des Filtrats mit Wasserdampf wird das Destillat nach der Trennung von dem gleichzeitig mit übergegangenem Wasser und nach dem Trocknen zur Entfernung des in reichlicher Menge entstandenen Essigesters der fractionirten Destillation unterworfen. Die höher siedenden Antheile werden noch einmal mit Wasserdampf übergetrieben, darauf getrocknet und durch fractionirte Destillation in die bei 182—188° bezw. um 210° siedende Antheile zerlegt. Zur weiteren Reinigung (besonders vom Cymol) wird die Hauptfraction 182—188° in das Dibromid (s. d.) verwandelt, welches in vollkommen trockenem Benzol gelöst, durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit feinstem Natriumdraht (2 At.) bezw. mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler zerlegt wird. Nachdem das Bromnatrium abfiltrirt ist, wird das Benzol abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Digitized by Google

Das Pinol ist eine ungesättigte, bei 183—184° siedende Verbindung, welche Halogen, Halogenwasserstoffsäure, sowie Nitrosylchlorid zu addiren vermag; das specifische Gewicht beträgt bei 20° = 0·953 und der Brechungsexponent n_D ist = 1·46949. Während Säurechloride, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung bleiben, entsteht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$.

Pinolhydrobromid (51).

Darstellung. Man sättigt die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnte Hauptfraction des Rohpinols 182—188° (s. d.) unter guter Abkühlung mit Bromwasserstoffsäure.

Das Pinolhydrobromid, welches in reinem Zustande noch nicht erhalten ist, wird durch Einwirkung von Alkali bezw. von Wasser in Pinolhydrat übergeführt.

Pinoldibromid, $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$ (43).

Darstellung. Versetzt man die Hauptfraction des Pinols 182—188°, welche zu dem Zwecke in dem doppelten Volumen Eisessig gelöst wird, tropfenweise mit Brom bis zur entstehenden Gelbfärbung, so hinterbleibt bei langsamem Verdunsten das Dibromid in prachtvollen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus Essigester oder Aether-Alkohol sehr leicht rein erhalten werden.

Das Pinoldibromid bildet rhombische Krystalle, welche bei 94° schmelzen und unter 11 Millim. Druck bei 143—144° ohne Zersetzung destilliren; es ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig und wird von den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht aufgenommen. Beim Erwärmen mit Natrium bezw. mit alkoholischem Kali entsteht Pinol und Pinolglycoläther, bei der Oxydation Terebinsäure. Das Dibromid, welches durch Erhitzen mit einem Gemenge von Ameisensäure und Ammoniumformiat in Cymol übergeführt wird, liefert bei der Einwirkung von Bleihydroxyd Pinolglycol, von Silber-Bleiacetat-propionat, Pinolglycoldiacetat-propionat (52).

Pinoltribromid, $C_{10}H_{15}O \cdot Br_3$, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dibromids erhalten, scheidet sich aus Essigester in schönen, glänzenden Krystallnadeln ab, welche bei 160° unter Aufschäumen schmelzen (51).

Pinolhydrat, $C_{10}H_{16}O \cdot HOH$, entsteht durch Einwirkung von Wasser oder Alkali auf Pinolhydrobromid, sowie durch Berührung von Terpentinöl mit Sauerstoff im Sonnenlicht (51, 53, 54, vergl. 58).

Darstellung vergl. Pinolhydrobromid. Das durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf in Eisessig gelöstes Pinol erhaltene Reactionsprodukt wird in überschüssige, gut gekühlte und stark verdünnte Natronlauge eingetragen und mit derselben tüchtig durchgeschüttelt. Nachdem das sich abscheidende Oel (Cymol) durch Destillation mit Wasserdampf entfernt ist, wird der alkalischen Flüssigkeit das Pinolhydrat durch Aether entzogen.

Das Pinolhydrat löst sich in etwa 30 Thln. Wasser bei 15°, leichter in Alkohol und krystallisirt je nach dem angewandten Lösungsmittel in Plättchen oder Nadeln, welche bei 131° schmelzen; es ist ein einatomiger Alkohol, welcher durch verdünnte Schwefelsäure in Pinol, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, übergeführt wird. Essigsäureanhydrid bleibt ohne Einwirkung.

Pinolglycol, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, entsteht beim Erwärmen des Dibromids mit Bleihydroxyd bezw. Silberoxyd in wässriger Lösung, sowie beim Kochen des Pinolglycoldiacetats mit Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist (51, 55).

Darstellung. Man kocht 7 Grm. des Dibromids mit 5 Grm. frisch gefälltem Bleihydroxyd und 100 Cbcm. Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler; nach Entfernung des

Digitized by Google

Brombleis schüttelt man das Glycol mit Chloroform aus oder erhält es durch Eindampfen der wässrigen Lösung (letzteres muss vorsichtig geschehen, da der Glycol mit Wasserdämpfen merklich flüchtig ist).

Das Pinolglycol scheidet sich aus Chloroform, in dem es sehr leicht löslich ist, auf Zusatz von Petroläther in verfilzten Nadeln, aus Wasser in derben Krystallen vom Schmp. 125° ab. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, während es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetat verwandelt wird.

Pinolglycoläther, $C_{10}H_{16}O(OC_2H_5)_2$ (43).

Darstellung vergl. Pinol. Nachdem die um 210° siedende Fraction durch Destillation unter vermindertem Druck noch weiter gereinigt ist, wird der unter 14 Millim. Druck bei 110 bis 120° siedende Antheil in eine Kältemischung gebracht. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird von der Mutterlauge schnell abgesaugt oder auf abgekühlte Thonteller gebracht und dann zwischen Papier abgepresst. Der Pinolglycoläther, welcher zur weiteren Reinigung in möglichst wenig Eisessig aufgenommen wird, scheidet sich aus dieser Lösung als Oel ab, welches nach Hineinbringen eines Kryställchens von der gleichen Substanz schnell krystallinisch erstarrt und dann nochmals abgepresst wird.

Der Pinolglycoläther krystallisirt in derben, fast geruchlosen Nadeln (aus trockenem Aether), welche bei 52—53° schmelzen und in Alkohol und Aether ungemein löslich sind.

Pinolglycoldiacetat, $C_{10}H_{16}O(O\cdot COCH_3)_2$, durch Erwärmen des Dibromids mit Natriumacetat oder besser mit Blei- oder Silberacetat in eisessigsaurer Lösung erhalten, scheidet sich aus viel Wasser in Krystallen ab, welche bei 97—98° schmelzen und bei 127° unter 13 Millim. Druck sieden (51).

Pinolglycoldipropionat, $C_{10}H_{16}O(O\cdot COC_2H_5)_2$, wie das Diacetat erhalten, schmilzt bei 106° (55).

Pinolnitrosochlorid, $C_{10}H_{16}O\cdot NOCl$ (43).

Darstellung. Fügt man zu einer gut gekühlten Mischung von 5 Cbcm. des bei 182—188° siedenden Rohpinols, 7 Cbcm. Amylnitrit und 10 Cbcm. Eisessig allmählich unter tüchtigem Umschütteln 6 Cbcm. rauchende Salzsäure, so scheidet sich das Nitrosochlorid langsam in deutlich krystallinischer Form aus; nach einiger Zeit wird es von den Laugen getrennt und mit Methylalkohol gut nachgewaschen.

Das Pinolnitrosochlorid schmilzt bei 103° und lässt sich in reinem Zustande lange aufbewahren, ohne dass Zersetzung eintritt; mit Basen bildet es Nitrolamine.

Pinolnitrolamin, $C_{10}H_{16}O\cdot NO\cdot NH_2$, neben dem Chlorhydrat durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Pinennitrosochlorid erhalten, ist ein gelber, zäher Syrup, welcher unter geringer Zersetzung bei 129—130° und 14 Millim. Druck siedet (43).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}N_2O_2\cdot HCl$, bildet schöne Krystalle.

Pinolnitrolanilin, $C_{10}H_{16}O\cdot NO\cdot NHC_6H_5$, durch Umsetzung einer alkoholischen Anilinlösung mit Pinolnitrosochlorid erhalten, krystallisirt in glänzenden, gelb gefärbten Blättchen, welche bei 174—175° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind (43).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{22}\cdot N_2O_2\cdot HCl$, bildet Krystalle, welche bei längerem Liegen an der Luft Salzsäure verlieren.

Pinolnitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}O\cdot NO\cdot NHC_7H_7$, scheidet sich aus dem Chlorhydrat auf Zusatz von Ammoniak als schwammig amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag vom Schmp. 135—136° ab. Dasselbe krystallisirt aus Aether in prachtvoll ausgebildeten, glasglänzenden Prismen,

Digitized by Google

welche an der Luft schon nach wenigen Stunden undurchsichtig werden und alsdann auch den obigen Schmelzpunkt zeigen (43).

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$, ist in Wasser leicht löslich.

Pinolnitrol-β-naphtylamin, $C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NHC_{10}H_7$, durch Wechselwirkung zwischen Pinolnitrosochlorid mit β-Naphtylamin erhalten, ist ein leicht zu reinigender, in Wasser absolut unlöslicher, in heissem Alkohol nur schwer löslicher Körper vom Schmp. 194—195°; die Lösungen der Base, sowie ihrer Salze zeigen auffallende Fluorescenzerscheinungen (43).

Pinolnitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NC_5H_{10}$, durch gelindes Erwärmen von Pinolnitrosochlorid (1 Mol.) mit in Alkohol gelöstem Piperidin (2 Mol.) erhalten, schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 154° (43).

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, ist ein schneeweisses, in Wasser sehr lösliches Pulver.

Tetrahydropinen, $C_{10}H_{20}$, durch 4—5stündiges Erhitzen von 5 Grm. Pinenhydrochlorid mit 10 Cbcm. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·95 und 1 Grm. rothem Phosphor in Einschmelzröhren auf 200° erhalten, ist ein leicht bewegliches, bei 162° siedendes Oel, welches Brom nicht entfärbt und bei 20° das spec. Gew. 0·795 besitzt. Der Brechungsexponent n_D ist = 1·4371 bei 20°.

Dieser Kohlenwasserstoff, welcher in der Kälte weder von rauchender Salpetersäure, noch von Salpeter-Schwefelsäure angegriffen wird, liefert bei lang andauernder Oxydation mit warmer Kaliumpermanganatlösung Kohlensäure, Oxalsäure und Valeriansäure. Das Tetrahydropinen ist wohl mit dem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, identisch, welchen Orlow auf die gleiche Weise aus Terpentinöl erhielt (56, 57).

Camphen,*)

```
         C·C3H7                              CH
CH  /          \  CH2           CH3·CH /  |  \  CH — CH2
   ||           |       (1, 2)         |  |  |        |          (3).
CH  \          /  CH2           CH2    \  |  /  CH — CH·CH3
         C·CH3                               CH
```

Je nach dem Ausgangsmaterial als Tere- bezw. als Borneocamphen bezeichnet,

*) 1) Wallach, Ann. Chem. 230, pag. 269; 239, pag. 51. 2) Brühl, Ber. 1892, pag. 169. 3) Collie, Ber. 1892, pag. 113. 4) Biban, Ann. de chim. et phys. (5) 6, pag. 353. 5) Kachler, Ann. Chem. 197, pag. 96. 6) Berthelot, Compt. rend. 47, pag. 266; Jahresber. 1858, pag. 441; Compt. rend. 50, pag. 496. 6a) Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. 113, pag. 551; Ber. 1891, Rf., pag. 904; vergl. dieselben Ann. Chim. Phys. (6) 16, pag. 200; Ber. 1889, Rf., pag. 565. 7) Kachler, Ann. Chem. 197, pag. 127. 8) Kachler u. Spitzer, Ann. Chem. 200, pag. 341. 9) Montgolfier, Ann. de chim. et phys. (5) 14, pag. 104. 10) Wallach, Ann. Chem. 230, pag. 239. 11) Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 6 u. 7. 12) Armstrong u. Tilden, Ber. 1879, pag. 1753. 13) Brühl, Ber. 1892, pag. 147. 14) Wallach, Ann. Chem. 230, pag. 233. 15) Brühl, Ber. 1892, pag. 148. 16) Brühl, Ber. 1892, pag. 151. 16a) Berthelot u. Matignon, Compt. rend. 112, pag. 1161; Ber. 1891, Rf., pag. 547. 17) Berthelot u. Vieille, Ann. de chim. phys. (6) 10, pag. 454. 18) Berthelot, Jahresber. 1862, pag. 457. 19) Bouchardat u. Lafont, Bull. soc. chim. 47, pag. 489. 20) Marsh u. Gardner, Chem. Soc. 1891, Bd. 1, pag. 648; Ber. 1891, Rf., pag. 947. 20) Wagner, Ber. 1890, pag. 2307. 21) Spitzer, Ann. Chem. 197, pag. 133. 22) Tanret, Compt. rend. 102, pag. 791; Ber. 1887, Rf., pag. 253; Compt. rend. 104, pag. 917; Ber. 1887, Rf., pag. 285; Compt. rend. 106, pag. 660; Ber. 1888, Rf., pag. 237; Compt. rend. 106, pag. 749; Ber. 1888, Rf., pag. 352. 23) Wallach, Ann. Chem. 264, pag. 6, Anmerkg.

Digitized by Google

ist, obwohl es in der Natur bislang nicht aufgefunden wurde, wegen seiner nahen Beziehung zum Campher und Pinen wichtig.

Bildungsweisen. Es entsteht beim 75 stündigen Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl oder Bornylchlorid mit alkoholischem Kali auf 180° (4) oder mit Wasser und wenig Magnesiumoxyd auf 90—95° (5), beim Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl mit Natrium- oder Kaliumacetat während 80 Stunden auf 170° (4), mit trocknem Natriumstearat während 30 Stunden auf 180° (6), mit Benzoësäure (6a) bezw. Natriumbenzoat auf 150° bezw. 200—220°. Es bildet sich ferner beim Erwärmen einer Lösung von Campherchlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, in absolutem Aether mit Natrium (7, 8, 9), beim Erhitzen von Borneol mit Kaliumdisulfat auf 200° (10), bei 3—4 stündigem Erhitzen von Pinenbrom- bezw. chlorhydrat mit wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig auf 118° bezw. 200° (11), sowie bei wiederholtem Schütteln von Terpentinöl mit ganz kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure (12).

Darstellung des Terecamphens. Molekulare Mengen von Pinenhydrochlorid (17·3 Grm.) [oder besser Pinenbromhydrat (23)] und krystallisirtem Natriumacetat (14 Grm.) werden mit alkoholischem Natron (5 Grm. Stangennatron in 40 Cbcm. Alkohol von 96 %) 6—8 Stunden auf 180—200° im Einschmelzrohr erhitzt. Aus dem Reactionsprodukt durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden, bildet das Champhen eine feste Masse, welche nach dem Abpressen durch zweimaliges Lösen in Sprit und Fällen mit wenig Wasser von den öligen Nebenprodukten befreit wird. Das abermals abgepresste Camphen wird im geschmolzenen Zustande mit festem Natron entwässert und nach dem Kochen mit Natrium fractionirt. Zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Produkt in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur eben noch verschwindenden Trübung versetzt und durch Eintauchen in eine Kältemischung krystallisirt. Dieses Ausgefrierenlassen wird so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt 51—52° constant bleibt. Das so gereinigte Camphen wird nochmals mit Wasserdampf destillirt, abgepresst, mit kaustischem Natron und schliesslich mit metallischem Natrium getrocknet (13).

Darstellung von Borneocamphen. Werden gleiche Gewichtsmengen von Bornylchlorid und Anilin in einem Kolben zuerst schwach, dann aber fast zum Siedepunkt des Anilins erhitzt, so erfolgt plötzlich unter Aufwallen der Flüssigkeit die Ausscheidung von salzsaurem Anilin und die Reaction ist in kurzer Zeit beendigt. Die etwas abgekühlte Masse schüttelt man zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure durch und destillirt das nach dem vollständigen Erkalten des Reactionsproduktes in klumpigen Massen sich abscheidende Camphen mit Hilfe von Wasserdampf ab. Das Terpen, welches als wasserhelle Flüssigkeit übergeht und alsbald zu einer paraffinartigen Masse erstarrt, wird nach dem Abpressen im geschmolzenen Zustande durch Digeriren mit festem Kali getrocknet und alsdann fractionirt (14).

Das Champhen, welches ausser in seiner inactiven auch in seiner links- und rechtsdrehenden Modification bekannt ist, zeigt, je nachdem es nach dem einen oder anderen Verfahren hergestellt wird, in seinem Verhalten kleine Unterschiede.

Das inactive, rasch abgekühlte Terpen ist eine weiche, plastische (aus Pinenhydrochlorid) oder spröde, krümelige (aus Bornylchlorid) Masse, welche bei 51—52° (13) bezw. bei 48—49 (14), 53·5—54° (15) schmilzt und bei 158·5 bis 159·5° (13) bezw. bei 160—161° (8, 14) siedet; es wird von Alkohol verhältnissmässig schwer aufgenommen und kann aus diesem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Das Camphen, nach den beiden oben beschriebenen Verfahren hergestellt, besitzt bei 54° das spec. Gew. 0·84224 bezw. bei 58·6° das spec. Gew. 0·83808 und zeigt bei den genannten Temperaturen den Brechungscoëfficienten $n_D = 1·45514—145314$ (16). Dieses Terpen, dessen Molekularverbrennungswärme = 1466·9 (17), 1466·7 (16), 1468 (16a), 1470·3 (16) Cal. gefunden wurde, wird von Schwefelsäure sehr langsam angegriffen und liefert erst bei mehrtägigem Erhitzen mit verdünnter Säure etwas Borneol. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Campher, Oxycampher, $C_{20}H_{16}O_2$, Kohlensäure,

Digitized by Google

Essigsäure und wenig Camphersäure (8, 14, vergl. auch 20), während beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_{12} und $C_{10}H_{22}$ gebildet werden sollen. Das Camphen, welches sich in äther-alkoholischer Lösung mit Brom zu Monobromcamphen vereinigt, verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu Bornylchlorid (14, vergl. Bd. 2, pag. 455). Ueber die rechts und links drehende Modifikation, welche aus der salzsauren Verbindung der entsprechend drehenden Terpentinöle durch 75stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° erhalten werden können, liegen nur Angaben älterer Forscher vor (4). Die optische Activität nimmt in dem Grade ab, als die Erhitzungsdauer zunimmt (19).

Die salzsauren Verbindungen zeigen, ausser dass sie optisch activ sind, auch sonst noch Unterschiede vom Bornylchlorid.

Monobromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, durch Einwirkung von Brom auf Camphen in alkohol-ätherischer Lösung erhalten, ist ein schweres, etwa bei 230—240° siedendes Oel (14).

Camphenglycol, $C_{10}H_{18}O_2$,

```
            C·CH3
   CH2  ╱    |    ╲  CHOH
        |    |    |
   CH2  ╲    |    ╱  CHOH
            C·C3H7
```

, wird aus dem Camphen durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganatlösung erhalten (21).

Darstellung. 70 Grm. Camphen in 28 Grm. Benzol werden mit 6 Liter einer einprocentigen Kaliumpermanganatlösung bis zur reinen Braunfärbung geschüttelt, was etwa vier Stunden in Anspruch nimmt. Sobald sich die Manganoxyde zu Boden gesetzt haben, wird die klare, alkalische, wässrige Lösung im Kohlensäurestrom abgesaugt. Der hinterbleibende, camphenhaltige Rückstand wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und sodann zu einer zweiten Oxydation benutzt, indem er mit einem Liter Wasser angerührt und alsdann mit 4·5 Liter 1proc. Kaliumpermanganatlösung, wie das erste Mal, geschüttelt wird. Nach erfolgter Oxydation wird abermals abgesaugt und der Rückstand einer dritten Oxydation mit 3·5 Liter Permanganatlösung unterworfen. Die abgesaugten Filtrate und Waschwässer werden jedes für sich mit Kohlensäure abgesättigt und dann nicht weniger als 30 Mal mit Benzol extrahirt. Aus dem nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstande wird durch Destillation mit Wasserdampf unverändertes Camphen, sowie eine feste, aus dem Camphenglycol durch Wasserabspaltung entstandene Verbindung abgeschieden; das wässrige Destillat und der Destillationsrückstand werden alsdann wieder vereinigt und nach dem Absättigen mit Potasche wiederholt mit Aether extrahirt. Der hinterbleibende Rückstand wird mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt und die dicke, syrupartige Mutterlauge jedesmal von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt.

Das Camphenglycol krystallisirt aus Benzol in monoklinen, prismatischen Nadeln, welche bei Temperaturen über 100° in nadelförmigen Krystallen sublimiren und bei circa 192° anscheinend unter geringer Zersetzung schmelzen; es ist in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sehr leicht, in Benzol schwerer löslich. Das sublimirte Glycol, welches auf Wasser geworfen wie Campher in eine sehr lebhafte, kreisende Bewegung geräth, ist völlig geruchlos und besitzt einen erfrischenden Geschmack. Bei vorsichtigem Erhitzen einer wässrigen Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure scheidet sich im Kühlrohr eine feste, intensiv nach Campher riechende Masse, $C_{10}H_{16}O$, ab, welche alsbald unter Abspaltung vom Wasser flüssig wird. Die so erhaltene Verbindung besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften und ist in Wasser so gut wie unlöslich; ein Stückchen derselben färbt sich mit fuchsinschwefliger Säure prächtig violett und bedeckt sich beim Verweilen in einer ammoniakalischen Silberlösung mit einem Anflug

Digitized by Google

von metallischem Silber. Dieser campherartiger Körper, dessen Chloroformlösung Brom erst nach einiger Zeit unter Bromwasserstoffentwicklung entfärbt, giebt mit Hydroxylamin ein flüssiges Produkt.

Aethylcamphen, $C_{12}H_{20}$, $C_{10}H_{15}\cdot C_2H_5$, durch Behandlung eines Gemenges von Campherchlorid, $C_{10}H_{10}Cl_2$, und Aethyljodid mit Natrium erhalten, ist eine optisch active, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, welche unter 742·1 Millim. Druck bei 197·9—199·9° (corr.) siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·8709 besitzt (21).

Isobutylcamphen, $C_{14}H_{24}$, $C_{10}H_{15}\cdot C_4H_9$, aus den entsprechenden Componenten wie das Aethylcamphen erhalten, ist eine linksdrehende, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, welche unter 750·4 Millim. Druck bei 228—229° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·8644 besitzt (21).

Anhang. Als »Hydrazocamphene« bezeichnet TANRET (22) verschiedene Isomere von der Formel $C_{10}H_{17}NO_2$, welche sich in den Mutterlaugen von der Terpinhydratdarstellung finden. Obgleich in keiner Weise der Nachweis erbracht ist, dass diese Terpenderivate zum Camphen in irgend welcher Beziehung stehen, so sollen sie doch an dieser Stelle kurz abgehandelt werden.

Die α-Verbindung krystallisirt in flachen, trüben Prismen, welche bei 210° schmelzen und bei 283° unter partiellem Zerfall sieden; sie ist in Chloroform leicht, in Alkohol mässig, in Aether schwer löslich und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts; $[\alpha]_D = +69°$.

Die β-Verbindung ist ein Gemenge, welches bei 100—114° schmilzt und bei 274° siedet. Durch Reduction in wässriger Lösung mittelst Eisenspähnen und Schwefelsäure werden die sogen. Hydrazocamphene in die Dihydrocamphene von der Formel $C_{20}H_{34}N_2O_2$ übergeführt. Dieselbe Umwandlung erleiden sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220° sowie beim Schmelzen mit Kali.

Alle Dihydrocamphene, welche wenig unterhalb ihres Schmelzpunktes flüchtig sind und beim Sublimiren campherartig riechen, lösen sich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Die α-Verbindung krystallisirt in der Form von Lanzenspitzen, welche bei 190° schmelzen und unter allmählicher Zersetzung bei 300° sieden; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +50°$.

Die β- und β'-Verbindung (aus dem Gemisch, β-Hydrazocamphen genannt, dargestellt) werden durch ihre verschiedene Wasserlöslichkeit getrennt.

Die β-Verbindung bildet rautenförmige Tafeln, welche bei 67° schmelzen und gegen 290° sieden. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +27°$. Die β'-Verbindung bildet feine, bei 128° schmelzende Nadeln und hat ein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +8°$.

Durch Oxydation der Dihydrocamphene mit Kaliumpermanganat und einprocentiger Schwefelsäure entstehen die Azocamphene, $C_{40}H_{64}N_4O_8$.

Das Azocamphen der α-Verbindung wird in zwei Modifikationen erhalten. Cyanazocamphen ist eine hellblaue, amorphe, bei 153° schmelzende Masse, welche sich nicht in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform löst; Leukoazocamphen bildet farblose, bei 153° schmelzende Nadeln, welche von Alkohol und Aether in der Kälte nicht, dagegen in der Wärme und zwar mit blauer Farbe aufgenommen werden; es ist in Wasser nicht löslich.

Das Azocamphen der β-Verbindung konnte nur als ein blauer, harziger Körper gewonnen werden.

Fenchen*) wird durch Erhitzen von Fenchylchlorid mit Anilin, bezw. durch Erwärmen von Fenchylalkohol mit Kaliumdisulfat erhalten (1).

Darstellung. Erhitzt man gleiche Theile Fenchylchlorid und Anilin auf freiem Feuer am Rückflusskühler, so tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, nach deren Beendigung die er-

*) 1) WALLACH, Ann. chem. 263, pag. 129 u. ff. 2) WALLACH u. HARTMANN, Ann. chem. 259, pag. 324. 3) WALLACH, Ann. chem. 269, pag. 326. 4) GRIEPENKERL, Ann. chem. 269, pag. 358. 5) LÜHRIG, Ann. chem. 269, pag. 363; JENCKEL, Ann. chem. 269, pag. 369.

Digitized by Google

ist (beim Eintritt der Reaction ist die Wärmezufuhr zu mässigen), was daran zu erkennen ist, dass die entweichenden, anfangs braunroth gefärbten Dämpfe eine helle Farbe annehmen, wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, und das sich abscheidende Oel nach dem Waschen mit Natronlauge mit Wasserdampf übergetrieben; das sich jetzt im Destillat findende Fenchon wird vom Wasser getrennt und mit Aetzkali getrocknet. Zur weiteren Reinigung kühlt man dasselbe in einer Kältemischung ab und setzt ein Kryställchen reines, erstarrtes Fenchon hinzu; nach einigem Stehen scheiden sich aus dem Oel grosse Krystalle ab, von denen man die (meist nur in geringer Menge bleibende) Mutterlauge abgiesst.

Das Fenchon bildet eine krystallisirte Masse oder bei andauernder starker Abkühlung zollgrosse, sehr harte Krystalle, welche bei 5—6° schmelzen und bei 192—193° sieden; es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts $[\alpha]_D = +71\cdot7$ bis 71·97°) und hat bei 19° das spec. Gew. 0·9465. Der Brechungsexponent n_D beträgt bei 19° 1·46306. Das Fenchon, welches mit Brom und concentrirter Schwefelsäure lose Verbindungen einzugehen vermag, wird durch Reduction mittelst Natrium in alkoholischer Lösung in Fenchylalkohol, durch Oxydation vermittelst Kaliumpermanganatlösung in Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure übergeführt. Während Phenylhydrazin und Alkalidisulfitlösungen ohne Einwirkung bleiben, entsteht durch Behandlung mit Hydroxylamin

Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}\cdot NOH$ (1, 2).

Darstellung. Eine Lösung, welche aus 100 Grm. Rohfenchon in 400 Grm. absolutem Alkohol und aus 80 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat in 80 Grm. warmem Wasser zusammengesetzt ist, wird durch Zusatz von 100 Grm. Kalilauge (1:1) alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und das Filtrat einige Stunden im Dampfbad gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich reichliche Mengen des Oxims aus; die davon abfiltrirten Mutterlaugen werden nochmals gekocht, und wenn beim Erkalten keine weiteren Mengen von Oxim mehr auskrystallisiren, werden die letzten in der Flüssigkeit gelösten Antheile durch Ausfällen mit Wasser gewonnen (1).

Das Fenchonoxim scheidet sich aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Essigester in schön ausgebildeten Krystallen ab, welche bei 148—149° schmelzen.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}\cdot NOH\cdot HCl$, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Oximlösung erhalten, ist ein voluminöser Niederschlag vom Schmp. 118—119°, welcher schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol seine Salzsäure vollständig abgiebt.

Fenchonoximanhydrid, Fenchonitril, $C_{10}H_{15}N$, $C_9H_{15}CN$, durch Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ist ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, welches bei 217—218° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·898 besitzt: der Brechungsexponent n_D ist $= 1\cdot46108$, das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt $+43\cdot31°$. Es giebt mit Brom ein farbloses, schweres Oel, mit Brom- bezw. Jodwasserstoffsäure die entsprechenden Hydrate. Durch Reduction mittelst Natriums in alkoholischer Lösung entsteht eine dem Fenchylamin isomere Base (1, 2).

1. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N\cdot HCl$, im trockenen Zustande beständiger als das entsprechende Brom- und Jodhydrat, schmilzt bei 57—58° und zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in seine Componenten (3).

2. Das Bromhydrat, $C_{10}H_{15}N\cdot HBr$, ist ein in der Kälte leicht krystallinisch erstarrendes Oel, welches bei 60° schmilzt und an der Luft in seine Componenten zerfällt (1, 5).

3. Das Jodhydrat ist ebenfalls fest; Schmp. 54—55°.

α-Isofenchonoxim, $C_{10}H_{17}NO$, durch 4—5tägiges Kochen von Fenchonitril mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhalten, bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmp. 113—114°, welche von Säuren aufgenommen und daraus durch Alkalien wieder abgeschieden werden. Beim

Digitized by Google

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht β-Isofenchonoxim, bei tagelangem Erhitzen mit alkoholischem Kali bildet sich Fencholensäure (1, 3).

β-Isofenchonoxim, $C_{10}H_{17}NO$, aus der α-Verbindung durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler erhalten und aus der erkalteten Lösung durch Neutralisation mittelst Alkalis ausgefällt, scheidet sich aus Alkohol in schonen Krystallen ab, welche bei 137° schmelzen und sich in heissem Wasser viel leichter als die α-Verbindung lösen. Das β-Oxim, welches einen ausgeprägt basischen Charakter besitzt, lässt sich beim trocknen Erhitzen destilliren, ohne dabei Zersetzung zu erleiden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es eben so schwer als die α-Verbindung angegriffen, beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein Oel, welches mit dem Fenchonitril identisch zu sein scheint. Das β-Oxim, welches bei der Oxydation ebenfalls Dimethylmalonsäure liefert, unterscheidet sich noch dadurch von der α-Verbindung, dass letztere in essigsaurer Lösung Brom unter Entfärbung aufnimmt (3).

Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Oxims erhalten, ist ein weisser Niederschlag, welcher beim Liegen an der Luft bald Salzsäure verliert.

Fenchylamin, $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$, wird aus der Formylverbindung durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler erhalten (1, 4).

Nachdem die überschüssige Säure verjagt ist, scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat ab, aus dem die Base durch überschüssiges Alkali freigemacht wird; letztere wird nach dem Trocknen über festem Aetzalkali bei gewöhnlichem Druck destillirt.

Das Fenchylamin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 195° siedet und bei 22° das spec. Gew. 0·9095 hat; es besitzt einen gleichzeitig an Piperidin und an Bornylamin erinnernden Geruch und zieht mit Begierde Kohlensäure aus der Luft an. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt —24·63°.

Das Fenchylamin, dessen Wasserstoffatome der Amidogruppe sich durch Säure- bezw. Alkoholradikale ersetzen lassen, bildet mit Aldehyden, Benzylchlorid, Schwefelkohlenstoff etc. wohl charakterisirte Verbindungen. Mit Acetessigester entsteht durch Wasseraustritt eine feste Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{27}NO_2$.

Das Fenchylamin bildet wohl charakterisirte Salze.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}NH_2\cdot HCl$, bildet gut ausgebildete, durchsichtige Prismen, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind (1).

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{17}NH_2\cdot HJ$, ist gut krystallisirt und in Wasser sowie in verdünntem Alkohol ziemlich löslich (4).

Das Sulfat bildet nicht ganz leicht lösliche Nadeln oder Blättchen (4).

Das Nitrit, $C_{10}H_{17}NH_2\cdot NO_2H$, durch Versetzen einer concentrirten, wässrigen, neutralen Fenchylaminsalzlösung mit einer concentrirten Natriumnitritlösung im Ueberschuss erhalten, bildet seideglänzende, luftbeständige Nadeln, welche sich in wässriger Lösung erst bei andauerndem Kochen, beim trocknen Erhitzen bei 100—115° zersetzen. Es wird vom Wasser sehr leicht, von einer concentrirten Natriumnitritlösung gar nicht aufgenommen.

Das Nitrat wird in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{17}NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen wasserhaltigen Prismen, welche beim Liegen über Schwefelsäure verwittern.

Das Pikrat ist in Aether leicht löslich; das primäre Tartrat wird von Alkohol ungemein schwer aufgenommen und kann aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ausgefällt werden; das neutrale Oxalat ist schwer löslich.

Methylfenchylamin, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CH_3$, aus dem Jodhydrate durch Kalilauge abgeschieden, ist ein in Wasser wenig lösliches Oel, welches bei 201—202° siedet und bei 20·5° das spec. Gew. 0·8950° hat; der Brechungscoëfficient n_D be-

Digitized by Google

trägt bei derselben Temperatur 1·46988. Die Base zieht viel weniger leicht als Fenchylamin Kohlensäure aus der Luft an (5).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_3 \cdot HCl$, bildet prismatische, luftbeständige Krystalle, welche im Gegensatz zu dem Fenchylaminchlorhydrat in Aether nicht löslich sind.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_3 \cdot HJ$, entsteht neben Fenchylaminjodhydrat bei mehrtägigem Stehen einer ätherischen Fenchylaminlösung mit Jodmethyl. Die Trennung der beiden Salze erfolgt durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser, in dem das Jodhydrat der methylirten Base ungemein schwer löslich ist.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{17}NH \cdot CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet schöne Krystalle.

Das Nitrosamin, $C_{10}H_{17}N(NO)CH_3$, scheidet sich aus wenig Alkohol durch Hinzufügen von Eisstückchen in Krystallen vom Schmp. 52—53° ab.

Phenylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot C_6H_5$, entsteht neben Fenchen beim Erhitzen von Fenchylchlorid mit Anilin (1).

Grosse, nadelförmig ausgebildete, ganz farblose Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 93—94°.

Benzylfenchylamin, $C_{17}H_{25}C$, $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Kochen molekularer Mengen Fenchylamin und Benzylchlorid am Rückflusskühler erhalten, ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche unter 16 Millim. Druck bei 190 bis 191° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·9735 besitzt (4).

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{25}N \cdot HCl$, scheidet sich aus Wasser in gut ausgebildeten Krystallen ab.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{25}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rubinrothe, derbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

Nitrosobenzylfenchylamin, $C_{10}H_{17}N \cdot (NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus Aether oder Alkohol in Prismen vom Schmp. 93°.

Benzylidenfenchylamin, $C_{17}H_{23}N$, $C_{10}H_{17}N{=}CH \cdot C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Fenchylamin; schöne, bei 42° schmelzende Nadeln (aus Methylalkohol) (4).

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{23}N \cdot HCl$, durch Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Base erhalten, ist eine sehr hygroskopische Verbindung, welche leicht unter Abscheidung von Benzaldehyd zerfällt.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet sehr zersetzliche, gelbliche Nädelchen.

Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{17}H_{23}NO$, $C_{10}H_{17}N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, durch schwaches Erwärmen von Fenchylamin mit Salicylaldehyd erhalten, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 95° schmelzenden Nadeln, welche beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in ihre Componenten zerfallen (5).

Formylfenchylamin, $C_{11}H_{19}NO$, $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot COH$, entsteht durch Umsetzung von Fenchon mit Ammoniumformiat bezw. Chloral (1, 4).

Darstellung. Man erhitzt 5 Grm. reines, leicht erstarrendes Fenchon mit der gleichen Gewichtsmenge Ammoniumformiat 6 Stunden in Einschmelzröhren auf 220—230° und entfernt aus dem Reactionsprodukt das nicht veränderte Fenchon, sowie das gleichzeitig entstandene Fenchylamin durch Destillation mit Wasserdampf. Die im Rückstande verbleibende Formylverbindung wird aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt.

Das Formylfenchylamin bildet stark atlasglänzende Blättchen, welche in Alkohol ungemein leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind und keinen constanten Schmp. (87--112°) besitzen. Durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler wird es in Fenchylaminchlorhydrat übergeführt.

Acetylfenchylamin, $C_{12}H_{21}NO$, $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, durch kurzes Erhitzen von Fenchylamin mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet bei 98° schmelzende Krystalle (1, 4).

Digitized by Google

Benzoylfenchylamin, $C_{17}H_{23}NO$, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, entsteht durch Vermischen von Fenchylamin mit Benzoylchlorid in trockner ätherischer Lösung; Krystalle vom Schmp. 133—135°.

Monofenchylcarbamid, $C_{11}H_{20}N_2O$, $CO\langle{}^{NH_2}_{NH\cdot C_{10}H_{17}}$, durch Kochen molekularer Mengen von Fenchylaminchlorhydrat und Kaliumcyanat erhalten, krystallisirt aus viel Wasser oder verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 170—171° (4).

Fenchylphenylsulfoharnstoff, $C_{17}H_{24}N_2S$, $CS\langle{}^{NH\cdot C_6H_5}_{NH\cdot C_{10}H_{17}}$, durch Mischen äquivalenter Mengen Fenchylamin und Phenylsenföl in verdünnter, ätherischer Lösung erhalten, scheidet sich aus concentrirter alkoholischer Lösung in spröden Spiessen, aus verdünnter Lösung in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche bei 153—154° schmelzen und von kaltem Alkohol schwer aufgenommen werden. Diese Verbindung ist für die Charakterisirung des Fenchylamins besonders geeignet (4).

Difenchylsulfoharnstoff, $C_{21}H_{36}N_2S_2$, $CS(NH\cdot C_{10}H_{17})_2$, wird durch andauerndes Kochen des sich beim Mischen von Fenchylamin und Schwefelkohlenstoff in ätherischer Lösung abscheidenden Niederschlages, $CS\langle{}^{NH\cdot C_{10}H_{17}}_{SH\cdot NH_2\cdot C_{10}H_{17}}$, mit Alkohol erhalten.

Weisse, etwa bei 210° schmelzende Blättchen (4).

Difenchyloxamid, $C_{22}H_{36}N_2O_2$, $(CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17})_2$, welches durch Mischen von Fenchylamin (2 Mol.) mit Oxalester (1 Mol.) entsteht, krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen oder in quadratischen, dünnen Platten vom Schmp. 188° (5).

Fenchylcarbaminsaures Fenchylamin,

$$C_{21}H_{38}N_2O_2,\ CO\langle{}^{NH\cdot C_{10}H_{17}}_{OH\cdot NH_2\cdot C_{10}H_{17}},$$

durch Einleiten von Kohlensäure in eine alkoholische Fenchylaminlösung erhalten, ist in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Verweilen von Fenchylamin in Kohlensäure haltender Luft.

Fencholenamin, $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$, $C_9H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2$, dem Fenchylamin isomer, entsteht neben dem Hydrat, $C_{10}H_{17}NH_2\cdot H_2O$, bei der Reduction von Fenchonitril mit Natrium in alkoholischer Lösung (1, 6).

Darstellung. Man trägt metallisches Natrium (15 Grm.) nach und nach in eine alkoholische Nitrillösung (25 Grm. Nitril auf 125 Grm. Alkohol), welche man schliesslich nach Zusatz von etwas Wasser noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reactionsmasse wird in Wasser gegossen und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das nicht reducirte Nitril zugleich mit dem Alkohol durch Wasserdampf übergetrieben. Das aus der sauern Lösung durch Natronlauge abgeschiedene Amin wird in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Kali bezw. nach dem Verjagen des Lösungsmittels bei einem Druck von 21—24 Millim. destillirt. Das Fencholenamin ist hauptsächlich in der Fraction 110—115° enthalten, während sich das gleichzeitig entstehende Hydrat in der Fraction 147—148° angesammelt hat.

Das Fencholenamin ist ein dünnflüssiges, stark basisch riechendes Oel, welches unter gewöhnlichem Druck bei 205° siedet; es ist eine ungesättigte Base, welche aus Luft rasch Kohlensäure anzieht und sich mit Aldehyden bezw. Säurechloriden condensiren lässt. Durch Einwirkung von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung entsteht Fencholenalkohol.

Das Bichlorhydrat, $C_{10}H_{21}Cl_2N$, $C_{10}H_{19}N\cdot 2HCl$, durch Einleiten von Salzsäure in die

Digitized by Google

methylalkoholische Lösung der Base erhalten, scheidet sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels ab.

Fencholenaminhydrat, $C_{10}H_{17}\cdot NH_2\cdot H_2O$, welches neben dem Fencholenamin (s. d.) durch Reduction des Fenchonitrils mittelst Natriums in alkoholischer Lösung erhalten wird, ist ein dickflüssiges, fast geruchloses Oel, welches unter 21 Millim. Druck bei 148° siedet.

Eine vollständige Trennung von dem Fencholenamin lässt sich nur durch Ueberführung in die Oxalate erreichen; es krystallisirt alsdann das schwer lösliche Salz des Fencholenamins aus, während das des Hydrats in Lösung bleibt.

Das Nitrat, $C_{10}H_{17}\cdot NH_2\cdot HNO_3$, scheidet sich aus Wasser in prachtvollen Krystallen ab.

Das Sulfat, $(C_{10}H_{17}\cdot NH_2)_2H_2SO_4$, bildet weisse Blättchen, welche in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich sind.

Das Platinsalz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{17}\cdot NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$; das Oxalat bildet schwer lösliche Krystalle.

Acetylfencholenamin, $C_{12}H_{21}NO$, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot CH_3$, durch Hinzufügen von Essigsäureanhydrid zu einer ätherischen Lösung der Base erhalten, ist ein dickflüssiges, unter 21 Millim. Druck bei 180° siedendes Oel (6).

Benzoylfencholenamin, $C_{17}H_{23}NO$, $C_{10}H_{17}NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, scheidet sich nur bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung in deutlich ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 88—89° ab (6).

Furfurylfencholenamin, $C_{15}H_{21}NO$, $C_{10}H_{17}N:C_5H_4O$, ist eine Flüssigkeit, welche unter 16 Millim. Druck bei 167° siedet (6).

Fencholenalkohol, $C_{10}H_{18}O$, C_9H_1 $CH_2\cdot OH$(?), entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die wässrige Lösung des Fencholensulfats oder besser des Nitrats (6).

Darstellung. Erwärmt man eine Lösung von 50 Grm. Fencholennitrat in 100 Cbcm. Wasser mit 16 Grm. Natriumnitrit in 30 Cbcm. Wasser am Rückflusskühler, so scheidet sich ein bräunlich gefärbtes, flüchtiges Oel ab, welches nach beendigter Reaction mit Wasserdampf übergetrieben wird. Das Destillat wird mit Oxalsäure versetzt und nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergegangene Oel wird nach dem Trocknen mit Calciumchlorid im luftverdünnten Raume destillirt.

Der Fencholenalkohol, welcher einen nicht unangenehmen, sehr an Terpineol erinnernden Geruch besitzt, siedet unter 17 Millim. Druck bei 96° und hat bei 20° das spec. Gew. 0·8980; der Brechungsindex n_D beträgt bei derselben Temperatur 1·4739. Der Alkohol giebt in eisessigsaurer Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas eine stark violette Färbung und scheint durch Chromsäurelösung nicht leicht angegriffen zu werden.

b) mit zwei Aethylenbindungen.

Limonen,*) $C_{10}H_{16}$, [Ring: $CH\cdot C_3H_7$; CH_2, CH; CH, CH; $C\cdot CH_3$] (Wallach), ist als das optisch aktive Isomere des Dipentens aufzufassen. Als besonderes Terpen wird es aus

*) 1) Wright, Jahresber. 1873, pag. 369. 2) Wallach, Ann. Chem. 227, pag. 277. 3) Schweizer, Ann. Chem. 40, pag. 333. 4) Sauer u. Grünling, Ann. Chem. 208, pag. 75. 5) Nietzki, Jahresber. 1874, pag. 819. 6) Beilstein u. Wiegand, Ber. 1882, pag. 2854. 7) Brühl, Ber. 1888, pag. 149. 8) Wallach, Ann. Chem. 227, pag. 301. 9) Wallach, Ann. Chem. 246, pag. 221. 10) Andres u. Andrejew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1891 (1),

Digitized by Google

dem Grunde beschrieben, weil es trotz der Identität in chemischer Beziehung ein von jenem ganz abweichendes Verhalten zeigt.

Die rechtsdrehende Modifikation des Limonens, welche früher als Hesperiden, Carven, Citren bezeichnet wurde, findet sich im Pomeranzenschalen- (1) *(Citrus aurantium var. amara)*, Citronen- (2) *(Citrus medica)*, Bergamott- (2) [*Citrus Bergamia* (RISSO)], Kümmel- (2, 3, 4) *Carum carvi*, L.), Dill- (2, 5) *(Anethum graveoleus*, L.), Erigeron- (2, 6) *(Erigeron canadense)* und Fichtennadel-Oel (2).

Das *r*-Limonen, aus dem Orangenschalenöle durch fractionirte Destillation abgeschieden, ist eine citronenähnlich riechende, bei 175—177° siedende Flüssigkeit, welche bei 20° das spec. Gew. 0·846 besitzt und dessen specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ + 106·8 beträgt (16); es vereinigt sich mit 2 Mol. Chlor-Brom-Jodwasserstoffsäure zu Additionsprodukten, welche beim Erhitzen mit Anilin in Dipenten und die entsprechende Halogenwasserstoffsäure zerfallen. Durch Behandlung mit Brom entsteht ein Tetrabromid, während es beim Erhitzen in Dipenten übergeht (8).

Das Limonen liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch bezw. mit Salpetersäure, Kohlensäure, Essigsäure und einen flüssigen Campher, $C_{10}H_{16}O$, bezw. Oxalsäure und Hesperinsäure, $C_{20}H_{26}O_{17} + 2H_2O$ (1, 4).

Die linksdrehende Modification findet sich im Fichtennadelöl (9) und im russischen Pfefferminzöl (10) und wird aus diesen durch sehr sorgfältige fractionirte Destillation abgeschieden. Es ist eine bei 175—176° siedende Flüssigkeit, welche bei 20° das spec. Gew. 0·846 besitzt und den Brechungsexponenten n_D = 1·47459 zeigt. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$, welches in Alkohol- oder Chloroformlösung ermittelt wurde, beträgt — 105° (16). Das

Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, der beiden optisch isomeren Limonene, welches in seinem chemischen Verhalten volle Uebereinstimmung zeigt, verhält sich gegen polarisirtes Licht wie die Muttersubstanzen.

Darstellung. Man lässt in eine kalt gehaltene Mischung von 1 Vol. Terpen (die bei 174—176° siedende Fraction des Orangeschalenöls für die rechts drehende Modifikation) in 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether 0·7 Vol. Brom unter Vermeidung zu starker Erwärmung tropfenweise einfliessen. Nachdem man das Reactionsprodukt in ein passendes Schälchen gegossen hat, beginnt alsbald die Krystallisation, welche nach etwa zwei Stunden beendigt ist. Alsdann bringt man die ganze Masse auf einen mit Glaswolle lose verschlossenen Trichter und entfernt darauf den Rest der noch anhaftenden Lauge, in der ebenfalls ein Tetrabromid vorliegt, durch Ausbreiten der Krystalle auf porösen Platten. Die nöthigenfalls durch Abwaschen mit Alkohol noch weiter gereinigte Substanz wird schliesslich aus Aether oder besser Essigester umkrystallisirt (2, 11).

---

pag. 26; Ber. 1891, Rf., pag. 560; Ber. 1892, pag. 609. 11) WALLACH, Ann. Chem. 225, pag. 318; 239, pag. 3. 12) WALLACH, Ann. Chem. 264, pag. 12; vergl. 239, pag. 11. 13) TILDEN, Jahresber. 1874, pag. 214; 1875, pag. 390; 1877, pag 427; 1878, pag. 979; 1879, pag. 396. 14) WALLACH, Ann. Chem. 241, pag. 324; 245, pag. 241. 15) WALLACH, Ann. Chem. 252, pag. 106. 16) WALLACH, Ann. Chem. 252, pag. 141. 17) WALLACH, Ann. Chem. 270, pag. 171. 18) WAGNER, Ber. 1890, pag. 2315. 19) TILDEN u. SHENSTONE, Jahresber. 1877, pag. 428. 20) GOLDSCHMIDT, Ber. 1884, pag. 1578. 21) GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER, Ber. 1885, pag. 1729 u. 2220. 22) GOLDSCHMIDT u. KISSER, Ber. 1887, pag. 486. 23) GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER, Ber. 1884, pag. 2069. 24) FLAWITZKY, Ber. 1879, pag. 2354; Ber. 1887, pag. 1956; siehe auch LAFONT, Bull. soc. chim. 48, pag. 779; 49, pag. 325; BOUCHARDAT u. LAFONT, Ann. chim. phys. (6) 9, pag. 509, 513 u. 518; Bull. soc. chim. 45, pag. 296; Compt. rend. 106, pag. 140; Ber. 1888, Rf., pag. 138; Ann. chim. phys. (6) 16, pag. 236; Ber. 1889, Rf., pag. 565; Compt. rend. 113, pag. 551; Ber. 1891, Ref., pag. 904.

Digitized by Google

Das Tetrabromid bildet rhombisch hemiëdrische Krystalle, welche bei 104 bis 105° schmelzen; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 73·27 bezw. — 73·45 (16).

Das Rechtslimonentetrabromid liefert beim Erhitzen mit Anilin ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Benzoësäure, Terephtalsäure und Oxypropylbenzoësäure übergeht. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur entsteht ein Monobromid, $C_{10}H_{13}Br$, welches unter 13—15 Millim. Druck zwischen 140—145° siedet; es ist ein schweres, in Wasser nicht lösliches Oel, welches bei 20° das spec. Gew. 1·217 besitzt und wie die Muttersubstanz die Ebene des polarisirtenen Lichtes nach rechts ablenkt. Das Monobromid, welches in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sich zu einer amorphen, festen Masse polymerisirt und 2 At. Brom addirt, verbindet sich mit 3 Mol. Bromwasserstoffsäure zu dem Dipententetrabromid (12).

Beim Bromiren eines aus gleichen Theilen Rechts- und Linkslimonen bestehenden Gemenges entsteht nicht das Tetrabromid der Limonene, sondern das des Dipentens. Dieselbe Verbindung wird durch Mischen gleicher Gewichtsmengen des Rechts- und Linkslimonentetrabromids mit einander erhalten.

Limonennitrosochloride, $C_{10}H_{16}\cdot NOCl$, welche in vier Isomeren (rechts-α, β, links-α, β) bekannt sind, haben wegen ihrer eigenthümlichen, optischen Eigenschaften ein ganz besonderes Interesse (13, 14, 15).

Darstellung aus Rechts- bezw. Linkslimonen.

Man bringt in das durch eine Kältemischung sehr gut abgekühlte Gemenge von 5 Cbcm. Limonen, 7 Cbcm. Amylnitrit (oder 11 Cbcm. Aethylnitrit) und 12 Cbcm. Eisessig in kleinen Portionen eine Lösung von 6 Cbcm. roher Salzsäure und 6 Cbcm. Eisessig ein und fügt schliesslich 5 Cbcm. Alkohol hinzu. Das erhaltene Rohprodukt stellt nach dem Auswaschen mit kaltem Sprit ein weisses Krystallpulver vor (15).

Trennung der α- und β-Verbindung. Digerirt man 100 Grm. des weissen und ganz trockenen Rohproduktes einige Minuten in der Kälte mit dem dreifachen Gewicht kalten Chloroforms, so bleibt wesentlich die β-Verbindung auf dem Filter zurück, die noch mit wenig Chloroform nachgewaschen wird. Aus dem Filtrate fällt nach Zusatz von Methylalkohol (das mehrfache Volumen) die α-Verbindung als schwerer, grobkrystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und durch Ausbreiten auf Platten getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung wird derselbe mit dem 2—3 fachen Gewicht trocknen Aethers etwa eine Viertelstunde kalt digerirt und von dem ungelösten Rückstande durch Filtration getrennt. Beim Verdunsten dieser ätherischen Lösung scheidet sich die α-Verbindung meist schon in gut ausgebildeten Krystallen ab, welche zur vollständigen Reinigung nochmals zerkleinert und nach dem Waschen mit kaltem Methylalkohol durch Digestion mit dem doppelten Gewicht Aether in Lösung gebracht werden; die filtrirte Flüssigkeit wird nach Zusatz weniger Cubikcentimeter Methylalkohol der langsamen Verdunstung überlassen.

Der Rückstand, welcher bei der Digestion des rohen Nitrosochlorids bleibt (siehe oben), wird nach dem Trocknen mit dem zehnfachen seines Gewichtes an Chloroform in Lösung gebracht und die filtrirte Flüssigkeit mit Methylalkohol versetzt, bis ein starker Niederschlag entsteht. Hierzu wird bemerkt, dass, — da durch den Holzgeistzusatz nur die schwer löslichsten Antheile abgeschieden werden sollen — in dem Filtrat von diesem Niederschlage auf Zusatz von mehr Alkohol immer noch eine Fällung entstehen muss. Die so erhaltene schwer lösliche Verbindung wird mit wenig Aether gewaschen und nach dem Trocknen nochmals mit dem dreifachen Gewicht Aether digerirt. Der verbleibende, aus zarten, etwas wolligen Nadeln bestehende Rückstand stellt nach dem Waschen mit Aether die reine β-Verbindung vor; Ausbeute etwa 20 § des Rohproduktes (15).

Die aus Rechts- oder Linkslimonen dargestellten α-Nitrosoverbindungen

Digitized by Google

bilden wasserhelle, glasglänzende, monosymmetrische Krystalle, welche in den Winkeln vollständig übereinstimmen und bei 103—104° schmelzen. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich nach einigen Tagen oder Wochen je nach der Reinheit und der herrschenden Lufttemperatur in eine braune, nach Carvol riechende Masse (17).

Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ des α-Rechts- bezw. Linkslimonennitrosochlorids ist $= +313·4$ bezw. 314·8°.

Die aus Rechts- bezw. Linkslimonen hergestellten β-Verbindungen sind zarte, wollige Nadeln, welche bei 105—106 bezw. 100° schmelzen und sich von den α-Nitrosochloriden durch enorme Schwerlöslichkeit und grössere Haltbarkeit unterscheiden.

Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ des β-Rechts- bezw. Linkslimonennitrosochlorids beträgt + 240·3° bezw. — 242·2°.

Die α- und β-Nitrosochloride, welche durch Salzsäureentziehung in dasselbe Carvoxim übergehen, geben bei der Umsetzung mit Basen dieselben Nitrolamine (17).

Rechts- bezw. Linksbenzoyllimonennitrosochloride, $C_{10}H_{15}·NOCl·COC_6H_5$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf α- oder β-Limonennitrosochlorid erhalten, scheiden sich aus Essigester in rhombischen Krystallen vom Schmp. 109—110° ab, welche im Sinne des Ausgangsmaterials drehen ($[\alpha]_D =$ + 101·75° bezw. — 101·84°) und beim Mischen gleicher Theile der Rechts- und Linksverbindung das inaktive Benzoyldipentennitrosochlorid liefern (17).

Rechts- bezw. Links-nitrosolimonen, Rechts- bezw. Links-carvoxim, $C_{10}H_{15}NO$,

$C·C_3H_7$
CH CH_2
CH C:NOH
$C·CH_3$

, wird aus Links- bezw. Rechts-α- oder β-Limonennitrosochlorid (bei dieser Reaction findet ein Wechsel der Rotationsrichtung statt) (9, 19) durch Behandeln mit alkoholischem Kali bezw. durch kurzes Kochen mit Alkohol erhalten. Die rechtsdrehende Modification entsteht noch durch mehrstündiges Erwärmen von Carvol mit alkoholischer Hydroxylaminlösung (20, 21).

Das Carvoxim bildet flache, farblose Prismen, welche sich in Säuren und Alkalien lösen und bei 72° schmelzen. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 39·71° bezw. — 39·34° (Wallach). Durch Mischen der optisch aktiven Modifikationen entsteht die entsprechende Dipentenverbindung. Die methylalkoholische Carvoximlösung, welche durch Einwirkung von Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim verwandelt wird, zerfällt bei längerem Stehen mit diesem Reagenz in Carvol und Hydroxylamin.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}NO·HCl$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrosolimonens, durch Schmelzen von Limonennitrosochlorid oder durch Versetzen einer alkoholischen Carvolhydrochloridlösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronhydrat erhalten; es ist eine weisse Krystallmasse, welche sich bei etwa 100° zersetzt und durch Wasser in ihre Componenten zerlegt wird (21, 22).

Das Bromid, $C_{10}H_{16}NClBr_2O$, durch Versetzen von Limonennitrosochlorid mit Brom in Chloroformlösung erhalten, ist eine weisse, feste, krystallinische Masse, welche bei 130—131° schmilzt (21).

Der Methylester, $C_{10}H_{14}·NO·CH_3$, bildet sich beim Erwärmen einer

Digitized by Google

alkoholischen Carvoximlösung mit Natriumalkoholat und Jodmethyl; es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zersetzt und einen an gelbe Rüben erinnernden Geruch besitzt (21).

Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot CO \cdot CH_3$, ist ein gelbliches Oel, welches sich beim Erhitzen zersetzt (23).

Die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Carvoxim und Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus Petroläther in weissen, glänzenden, drusenförmig angeordneten Nadeln, welche bei 95° schmelzen und in Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Ligroïn ziemlich schwer löslich sind (21).

Hydrochlornitrosolimonen, Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{16}Cl \cdot NO$, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Carvoximlösung erhalten, krystallisirt aus Ligroïn in weissen, glänzenden, derben Prismen und Tafeln, die bei 135° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in kaltem Ligroïn ziemlich schwer löslich sind; es wird von kalter Natronlauge aufgenommen und aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt. Das Hydrochlorcarvoxim giebt mit Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{17}H_{20}NO_2Cl$, welche in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 114—115° krystallisirt (17, 21, 22).

Hydrobromnitrosolimonen, Hydrobromcarvoxim, $C_{10}H_{16}NOBr$, durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in eine methylalkoholische Carvoximlösung oder durch Versetzen von Hydrobromcarvol mit der berechneten Menge Hydroxylamin erhalten, krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, glänzenden Prismen, aus Alkohol in schönen Nadelbüscheln, welche bei 116° schmelzen und nicht sehr beständig sind; es wird von Alkalien aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt (22).

Die Phenylhydrazinverbindung, $C_{10}H_{15}Br{:}N_2HC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, feinen Nädelchen vom Schmp. 119°.

Derivate der α-Nitrosochloride mit Piperidin (15, 16).

a) aus der α-Rechtsverbindung.

α-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16} \cdot NO \cdot C_5H_{10}N$, wie die entsprechende α-Linksverbindung erhalten und isolirt, bildet rhombische Krystalle, welche bei 93—94° schmelzen; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ ist + 67·75; die Lösungen des Chlorhydrats sind dagegen linksdrehend.

β-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NO \cdot C_5H_{10}N$, schmilzt bei 110—111° und ist bezüglich seiner Krystallform bezw. Löslichkeitsverhältnisse von der β-Verbindung durchaus nicht zu unterscheiden; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ ist aber entgegengesetzt und beträgt — 60·48°.

b) aus der α-Linksverbindung.

α-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NO \cdot C_5H_{10}N$.

Darstellung. 20 Grm. des ganz reinen, gepulverten Links-α-nitrosochlorids werden mit 20 Grm. Piperidin und 60 Cbcm. Alkohol unter Umschütteln gelinde erwärmt. Sobald das Nitrosochlorid in Lösung gegangen ist, giesst man die noch warme Flüssigkeit in eine Krystallisirschale und setzt ein wenig Wasser zu derselben. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil der gebildeten Nitrolamine aus, während der in den Mutterlaugen verbleibende Rest durch Wasser ausgefällt wird.

Zur Gewinnung der reinen α-Base benutzt man zweckmässig die aus den Mutterlaugen mit Wasser gefällten Antheile, welche in Eisessig gelöst und mit Wasser stark verdünnt werden. Durch Zusatz von Ammoniak zu der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das α-Piperidid als

Digitized by Google

klebrige Masse ab, die innerhalb 24 Stunden hart und krystallinisch wird. Nach dem Auswaschen wird dasselbe mit wenig kaltem Petroläther einige Minuten digerirt, das in Lösung Gegangene wird abgegossen und nach dem Verdunsten des Petroläthers als klebrige Masse erhalten. Nimmt man diesen Rückstand mit Alkohol auf, so scheidet sich bei langsamer Verdunstung das α-Nitrolamin in sehr schönen Krystallen ab.

Zur Gewinnung der reinen β-Base benutzt man am besten die beim Erkalten des rohen Reactionsproduktes zuerst ausgeschiedenen Krystalle. Nach dem Trocknen werden dieselben mit kaltem Petroläther ausgezogen und der Rückstand wird mehrfach aus heissem Petroläther umkrystallisirt; setzt man diesem Lösungsmittel eine kleine Menge Methylalkohol zu, so erhält man das β-Nitrolamin in scharf ausgebildeten Krystallen.

Das α-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NO \cdot C_5H_{10}N$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, rhombischen Krystallen vom Schmp. 93—94°, welche in Petroleumäther, Chloroform, Aether sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ ist — 67·60°.

Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene, ätherische Lösung der Base erhalten, ist ein fester, in Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag; die wässrige Lösung ist rechtsdrehend.

β-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NO \cdot C_5H_{10}N$, neben der α-Verbindung gewonnen, bildet monosymmetrische Krystalle, welche bei 110—111° schmelzen; das β-Nitrolamin ist, namentlich in Petroläther, schwerer löslich als die α-Verbindung; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 60·18°.

Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene, ätherische Lösung der Base erhalten, ist nahezu inactiv.

Derivate der α-Nitrosochloride mit Anilin (15, 16, 17).

Es treten hier dieselben Erscheinungen wie oben auf.

Darstellung. 20 Grm. ganz reines, gepulvertes α-Nitrosochlorid werden in einem Kolben mit 20 Cbcm. Anilin und 30 Cbcm. Alkohol übergossen und unter beständigem Umschütteln des Gefässinhaltes am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaction erwärmt. Nachdem die stürmisch verlaufende Einwirkung beendigt ist, lässt man erkalten und giesst direkt in das durch kaltes Wasser abzukühlende Reactionsprodukt unter Umrühren einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure. Die ganze Masse erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei, der nach dem Absaugen mit Alkohol und Aether gewaschen wird. Das zurückbleibende, weisse Krystallpulver besteht aus dem reinen Chlorhydrat des α-Anilids, welches, um die freie Base zu gewinnen, mit concentrirtem wässrigem Ammoniak verrieben wird; die durch Auswaschen gereinigte Base wird getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Filtrat vom Chlorhydrat des α-Anilids wird in viel überschüssiges Ammoniakwasser gegossen und die abgeschiedene, noch durch überschüssiges Anilin verunreinigte β-Verbindung mit der dreifachen Gewichtsmenge Benzol am Rückflusskühler in Lösung gebracht. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich die grösste Menge des β-Anilids aus (der noch in Lösung befindliche Rest kann, nachdem der grösste Theil des Benzols verdunstet ist, durch Ligroïn gefällt werden), welches durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol rein erhalten wird (17).

α-Anilide, $C_{10}H_{16}NO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Rechts- bezw. Linkslimonen-α-nitrosochlorid erhalten, scheiden sich aus verdünntem Methylalkohol in harten, farblosen Krystallen vom Schmp. 112—113° ab; sie haben das gleiche, aber entgegengesetzte Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ ca. ± 102°) und lenken die Ebene des polarisirten Lichtes im Sinne der Muttersubstanzen ab.

Die Chlorhydrate, $C_{16}H_{22}N_2O \cdot HCl$, werden von Wasser sehr schwer, von Alkohol leichter aufgenommen. Die Lösungen zeigen nur noch ein schwaches Drehungsvermögen und zwar im Sinne der zugehörigen Base.

Hydrochlorlimonen-α-nitrolanilide, $C_{10}H_{16} \cdot HCl \cdot NO \cdot NHC_6H_5$, durch Sättigen von Limonen-α-nitrolaniliden in methylalkoholischer Lösung mit

Digitized by Google

Salzsäure erhalten, bilden weisse, bei 115° schmelzende Krystallpulver, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Hydrochlorlimonenaniliden (siehe unten) zeigen (17).

Limonennitroso-α-nitrolanilide, $C_{10}H_{16} \cdot NO \cdot N(NO)C_6H_5$, durch Versetzen einer eisessigsauren Rechts- oder Links-α-nitrolanilidlösung mit einer wässrigen Natriumnitritlösung erhalten, scheiden sich aus Alkohol in weissen, meist gut ausgebildeten Nadeln oder Büscheln ab, welche bei 142° unter Zersetzung schmelzen und im Sinne der Muttersubstanzen drehen ($[\alpha]_D = + 46{\cdot}20°$ bezw. $- 47{\cdot}82°$); es ist in etwa der zehnfachen Menge Aether oder Benzol sowie in einem grossen Ueberschusse von kaltem Eisessig löslich. Durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen der Rechts- und Linksverbindung entsteht das Nitrosodipenten-α-nitrolanilid (17).

β-Anilide, $C_{10}H_{16}NO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Rechts- bezw. Linkslimonen-α-nitrosochlorid neben den α-Aniliden erhalten, bilden wollige, etwas verfilzte Nadeln, welche in Wasser nicht löslich sind und bei 153—154° schmelzen. Die β-Verbindungen, welche im entgegengesetzten Sinne der Muttersubstanzen drehen, haben das gleiche, aber entgegengesetzte Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ ungefähr $\pm 89°$).

Hydrochlorlimonen-β-nitrolanilide, $C_{10}H_{16} \cdot NH \cdot HCl \cdot NOC_6H_5$, wie die entsprechende α-Verbindung erhalten, bilden prismatische Krystalle vom Schmp. 78°. Durch Mischen gleicher Theile von Rechts- mit Linkshydrochlorlimonen-β-nitrolanilid entsteht die entsprechende inaktive Dipentenverbindung.

Limonennitroso-β-nitrolanilide, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf β-Nitrolanilid erhalten, krystallisiren aus Alkohol in gut ausgebildeten, etwas gelblich gefärbten Prismen, welche bei 136° unter Zersetzung schmelzen. Durch Mischen gleicher Gewichtsmengen der Rechts- und Linksverbindung entsteht das Nitrosodipenten-β-anilid (17).

Derivate der α-Nitrosochloride mit Benzylamin (15, 16).

Darstellung. Erwärmt man 10 Grm. Nitrosochlorid mit 12 Grm. Benzylamin und 40 Cbcm. Alkohol, so entsteht eine wasserhelle Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von etwas Wasser das entstandene Nitrolamin auskrystallisirt. Der Niederschlag, welcher hauptsächlich aus der α-Verbindung besteht, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von dem in den Mutterlaugen bleibenden β-Nitrolamin befreit. Die Reindarstellung der β-Verbindung ist bislang nicht gelungen.

α-Nitrolbenzylamine, $C_{10}H_{16}NO \cdot NHC_6H_4(CH_3)$, scheiden sich aus Alkohol in harten, keine scharfen Krystallflächen zeigenden Nadeln vom Schmp. 93° ab. Die α-Verbindungen, welche im Sinne der Muttersubstanzen drehen, besitzen ein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 163{\cdot}8°$ bezw. $- 163{\cdot}6°$.

Die Salze sind in Wasser meist schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich; ihr Rotationsvermögen ist ausnahmslos dem der zu Grunde liegenden Base entgegengesetzt.

Die Chlorhydrate, $C_{17}H_{24}N_2O \cdot HCl$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Basen erhalten, scheiden sich aus Wasser in harten, kleinen Krystallen ab. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ des Chlorhydrats aus Rechts- bezw. Linksbase beträgt $- 82{\cdot}26°$ bezw. $+ 83{\cdot}06°$.

Die Nitrate, durch Zusatz von etwas starker Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung der Basen erhalten, scheiden sich sehr bald in harten, glänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Kryställchen ab.

Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ des Nitrats aus Rechts- bezw. Linksbase beträgt — 81·5° bezw. + 81·00°.

Die Tartrate, durch Mischen einer concentrirten alkoholischen Lösung der Base (2 Thle.) mit einer concentrirten wässrigen Auflösung von 1 Thl. Säure erhalten, scheiden sich nach dem theilweisen Abdunsten des Alkohols, namentlich schnell beim Reiben mit einem Glasstabe, als krystallinische Niederschläge ab.

Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde für Rechtslimonen-α-nitrolbenzylaminrechtstartrat = — 49·93°, für Linkslimonen-α-nitrolbenzylaminrechtstartrat = + 69·60°, für Rechtslimonen-α-nitrolbenzylaminlinkstartrat = — 69·90°, für Linkslimonen-α-nitrolbenzylaminlinkstartrat = + 51·00° gefunden.

Beim Mischen von α-Rechtsbasen (aus Rechtsnitrosochlorid) mit α-Linksbasen (aus Linksnitrosochlorid) bezw. von β-Linksbasen (aus Rechtsnitrosochlorid) mit β-Rechtsbasen (aus Linksnitrochlorid) entstehen je zwei neue inaktive Körper, auf welche beim Dipenten als α- und β-Verbindungen noch näher eingegangen werden soll.

Limonennitrosohydrochlorid, $C_{10}H_{16}\cdot NOCl\cdot HCl$, wird erhalten, wenn man Limonennitrosochlorid in essigsaurer Lösung oder ein Gemisch von Limonen und Amylnitrit in überschüssigen, mit Salzsäure gesättigten Eisessig einträgt. Die dem Limonennitrosochlorid sehr ähnliche, bei 113—114° schmelzende Verbindung geht schon beim Erwärmen mit Methylalkohol unter Abspaltung von Salzsäure wieder in dieses über (14).

Limonennitrosobromid, $C_{10}H_{15}NOBr$, wie die entsprechende Pinenverbindung erhalten, schmilzt bei 90·5° unter Zersetzung und ist dem Aussehen nach von den analogen Verbindungen nicht zu unterscheiden (14).

Limonennitrosat, $C_{10}H_{16}NO(ONO_2)$ (14).

Darstellung. Versetzt man gleiche Moleküle Limonen und Amylnitrit mit ¼ Vol. Eisessig und 1 Mol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·395 unter Abkühlung und starkem Umschütteln, so scheidet sich nach Zusatz von Alkohol ein Oel aus, das bei sehr starker Kälte (Kohlensäure und Aether) völlig erstarrt. Das mit kaltem Alkohol gut gewaschene Produkt schmilzt aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Carvoxim.

Rechts- bezw. Linkslimonenmonochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$ (14).

Darstellung. Man leitet in eine mit Eis gekühlte Mischung aus gleichen Volumen Limonen (über Natrium getrocknet) und ganz trockenem Schwefelkohlenstoff sehr gut getrocknete Salzsäure (jede Spur von Feuchtigkeit muss fern gehalten werden) bis zur Sättigung (100 Grm. Limonen beanspruchen etwa 24 Stunden) ein und treibt, nach Entfernung der überschüssigen Salzsäure und des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation im Wasserbade, unter vermindertem Druck den hinterbleibenden Rückstand aus dem Paraffinbade über (17).

Es ist ein etwa unter 11—12 Millim. Druck bei 97—98° siedendes, farbloses Oel, welches im Sinne des Ausgangsmaterials dreht ($[\alpha]_D$ = + 39·5° bezw. — 40·0°). Das spec. Gew. des Monochlorhydrates aus Rechtslimonen beträgt bei 17·8° 0·973, aus Linkslimonen bei 16° 0·982. Die active wie inactive (durch Mischen gleicher Mengen + und — Chlorhydrat erhaltene) Verbindung liefert mit Salzsäure — Ausschluss jeder Feuchtigkeit und Abkühlung vorausgesetzt — keine Spur von Dipentendihydrochlorid. Das Monochlorid, welches bei längerem Stehen mit Wasser in Terpinhydrat übergeht, zeigt beim Aufbewahren eine ausgesprochene Neigung sich zu polymerisiren und dabei zum Theil zu inaktiviren. Die aus frisch hergestelltem Rechts- bezw. Linkslimonenchlorhydrat optisch aktiven Nitrosochloride, $C_{10}H_{17}Cl\cdot NOCl$, und Nitrosate, $C_{10}H_{17}Cl(NO)(ONO_2)$,

Digitized by Google

liefern, in gleichen Mengen mit einander vermischt, die entsprechenden inaktiven Dipentenverbindungen.

Hydrochlorlimonennitrolanilide, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NO \cdot NHC_6H_5$ (17, 14).

Darstellung. Man fügt zu einer gelinde erwärmten Lösung 5 Grm. Nitrosat in 35 Cbcm. Benzol 3·5 Cbcm. Anilin und filtrit das sich alsbald abscheidende Anilinnitrat ab. Beim Schütteln der Benzollösung mit Salzsäure fällt das Chlorhydrat des Anilids im festen Zustande aus, welches durch Verreiben mit Ammoniakwasser zerlegt wird. Die freie Base wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt (17).

Die bei 117—118° schmelzenden Hydrochlornitrolanilide besitzen ein starkes Drehungsvermögen im Sinne des Ausgangsmaterials und zeigen grosse Aehnlichkeit (ob Identität?) mit den bei 115° schmelzenden Verbindungen, welche aus den Limonen-α-nitrolaniliden durch Addition von Salzsäure in methylalkoholischer Lösung erhalten werden (vergl. pag. 497).

Rechts- bezw. Linkshydrochlorlimonennitrolbenzylamin, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NO \cdot NH \cdot C_7H_7$, neben der entsprechenden Dipentenverbindung durch Erwärmen von 5 Thln. Nitrosat mit 10 Thln. Alkohol und 4 Thln. Benzylamin erhalten, bildet verfilzte Nadeln (aus Petroläther) vom Schmp. 103—104°, welche in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in kaltem Petroläther schwer löslich sind. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 149·6° bezw. 147·4°.

Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 163—164°.

Rechts- bezw. Links-Terpenhydrat, Terpineol, Terpilenol, entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Rechts- bezw. Linkspinen (aus russischem bezw. französischem Terpentinöl) (24).

Darstellung. Lässt man 1 Gew.-Thl. des entsprechenden Pinens mit 2 Gew.-Thln. alkoholischer Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·64 und 3 Thle. 90 proc. Alkohol) 6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur und unter öfterem Umschütteln stehen, so geht etwa ¼ der angewandten Terpenmenge in Lösung. Nach der Trennung von dem unveränderten Ausgangsmaterial wird die alkoholische Flüssigkeit unter Kühlung durch Wasser zersetzt und das ausgeschiedene unlösliche Oel mit Wasser und zuletzt mit Kalilauge gewaschen.

Das auf diese Weise erhaltene Reactionsprodukt wird nach dem Trocknen über Potasche durch fractionirte Destillation in Gegenwart von Kalihydrat oder metallischem Natrium gereinigt.

Das Terpenhydrat ist eine ziemlich dicke, in Wasser unlösliche, mit alkoholischer Schwefelsäure mischbare Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichen Geruche und bitterem, stark brennendem Geschmacke.

Die rechtsdrehende Modification, welche bei 215·7—217·7 (corr.) siedet, besitzt das spec. Gew. 0·9335 bei 0° bezw. 0·9189 bei 19·5°. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ bei 195° beträgt + 48·4.

Die linksdrehende Modification siedet bei 217·7—220·7 (corr.) und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·9340; das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt — 56·2°.

Die optisch aktiven Terpineole, welche bei der Behandlung mit gasförmiger Salzsäure in Dipentendichlorhydrat übergehen, bilden beim Erhitzen auf 120 bis 140° Acetate (nicht rein erhalten); diese zerfallen beim Kochen mit Kalihydrat und metallischem Natrium in Terpene, welche, von dem geringeren Drehungsvermögen abgesehen, wohl mit Rechts- bezw. Linkslimonen zu identificiren sind.

Limonetrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4$, wird durch Oxydation von Limonen mittelst Kaliumpermanganat erhalten (18).

Digitized by Google

Darstellung. Man setzt zu 65 Grm. Limonen in 1 Liter Wasser tropfenweise 5 Liter einer 1 proc. Kaliumpermanganatlösung unter fortwährendem Schütteln, saugt nach beendigter Oxydation die alkalische Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Nach dem Einengen des Filtrates und der Waschwässer wird das Limonetrit mit Aether, in dem es zwar schwer löslich ist, ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird zur Entfernung geringer Mengen anhaftenden Oeles mit Aether behandelt und darauf aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Limonetrit bildet feine, glänzende, unter einander verwachsene Nädelchen, welche bei 191·5—192° schmelzen und einen süsslichen Geschmack besitzen; es wird von Wasser leicht aufgenommen und giebt damit eine vollkommen neutral reagirende Lösung.

Dipenten*), inaktives Limonen, früher auch Cajeputen, Cinen, Isoterebenten, Kautschin (Constitution vergl. Limonen) genannt, findet sich im Campher- (1) *(Laurus camphora)*, Cascarill- (2) *(Croton Eluteria*, SCHW.), Kesso- (3) *(Valeriana officinalis var. augustifolia)*, Macis- (4) *(Myristica officinalis*, L.) sowie im schwedischen und russischen Terpentinöle (5). Auf chemischen Wege wird Dipenten aus vielen Terpenderivaten gewonnen; so entsteht es beim Erhitzen von Limonen oder von Terpentinöl auf 250—270° bezw. auf 300° (1) sowie durch Behandlung von Terpin- oder Terpenhydrat mit concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure (6) bezw. von Terpentinöl mit verdünnter (alkoholischer) oder concentrirter Schwefelsäure. Ferner wird es erhalten bei längerem Erhitzen von Terpineol mit saurem schwefelsaurem Kali auf 200° (7), bei der trocknen Destillation der Salzsäureverbindungen des Cineols (8, 9, 10), beim Erhitzen von Cineol mit Benzoylchlorid (10), sowie bei der Behandlung von Wurmsamenöl, $C_{10}H_{18}O$ (8) bezw. von Rhodinol (28) (aus Rosenöl) mit Phosphorsäureanhydrid; es entsteht ferner neben Isopren und einem Sesquiterpen bei der trocknen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha und aus dem eben erwähnten Isopren, C_5H_8, beim Erhitzen auf 280° (11, 12, 13, 14). Das Dipenten bezw. dessen Derivate werden auch durch Mischen äquivalenter Mengen von Rechts- bezw. Linkslimonen sowie durch Einwirkung von Salzsäure auf Limonen, feuchtes Pinen etc. (15) erhalten.

Darstellung. Dipentendihydrochlorid bezw. -bromid (1 Thl.) zerfällt beim Kochen (½ Stunde) mit wasserfreiem Natriumacetat (1 Thl.) und Eisessig (2 Thle.) in Salzsäure und in das Terpen, welches aus dem Reactionsprodukt durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden wird.

Es ist eine citronenartig riechende Flüssigkeit, welche bei 174·5 unter 731 Millim. Druck (8), bei 178° (16), bei 180—182° (17) siedet und bei 15° das

*) 1) WALLACH, Ann. Chem. 227, pag. 296. 2) BRÜHL, Ber. 1888, pag. 152. 3) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm. 228, pag. 483; Ber. 1890, Rf., pag. 699. 4) WALLACH, Ann. Chem. 252, pag. 105. 5) WALLACH, Ann. Chem. 230, pag. 264. 6) WALLACH, Ann. Chem. 239, pag. 18. 7) WALLACH, Ann. Chem. 230, pag. 258. 8) HELL u. STÜRCKE, Ber. 1884, pag. 1971. 9) HELL u. RITTER, Ber. 1884, pag. 1975. 10) WALLACH u. BRASS, Ann. Chem. 225, pag. 298. 11) WILLIAMS, Jahresber. 1860, pag. 495; G. BOUCHARDAT, Bull. soc. chim. 24, pag. 18, vergl. A. BOUCHARDAT, Ann. Chem. Pharm. 27, pag. 30; HIMLY, Ann. Chem. Pharm. 27, pag. 40. 12) BOUCHARDAT, Compt. rend. 89, pag. 1217; 80, pag. 1446. 13) TILDEN, Jahresber. 1882, pag. 405; Journ. Chem. Soc. 1884, pag. 410. 14) WALLACH, Ann. Chem. 227, pag. 295. 15) WALLACH, Ann. Chem. 246, pag. 225. 16) WALLACH, Ann. Chem. 245, pag. 196. 17) WALLACH, Ann. Chem. 239, pag. 11. 18) WALLACH, Ann. Chem. 245, pag. 241; 270, pag. 191. 19) RIBAN, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 216; Jahresber. 1874, pag. 397. 20) BOUCHARDAT, Bull. soc. chim. 24, pag. 108. 21) LIST, Ann. Chem. 67, pag. 370.

Digitized by Google

spec. Gew. = 0·8500 (8) bezw. bei 16° = 0·85384 (10) besitzt; der Brechungsexponent n_C beträgt bei 19° = 1·47308 (16). Das Dipenten und alle seine Derivate sind inaktiv. Beim Kochen mit wässriger Salzsäure bezw. beim Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure auf 100° geht dieser Kohlenwasserstoff unter theilweiser Verharzung in Terpinen über (17), während bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid bezw. mit Schwefelsäure Cymol bezw. dessen Sulfonsäure entsteht.

Hydrochlordipenten, Dipentenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, durch Sättigen von Limonen mit Salzsäuregas erhalten, wird aus dem Reactionsprodukt durch fractionirte Destillation abgeschieden (18, vergl. auch 19, 20).

Darstellung. Das aus 100 Cbcm. Limonen, 100 Cbcm. rauchender Salzsäure (38 %) und 100 Cbcm. Eisessig erhaltene Gemisch wird nach einstündigem Erwärmen auf 70° in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Oel nach dem Trocknen mit Kali im Vacuum rectificirt.

Das Monochlorid ist ein unter 11 Millim. Druck bei etwa 90° siedendes Oel, welches ein spec. Gew. von etwa 0·98° besitzt; der Brechungsexponent n_C beträgt 1·4789. Es verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren und liefert beim Erhitzen mit Anilin Dipenten.

Hydrochlordipentennitrosat, $C_{10}H_{17}ClNO(ONO_2)$, durch Schütteln eines gekühlten Gemisches von Dipentenmonochlorid und reinem Amylnitrit zu gleichen Molekülen mit 1 Mol. 60 proc. Salpetersäure und nachherigem Zusatz von Alkohol erhalten, ist ein weisser, krystallinischer Körper vom Schmp. 108 bis 109°, welcher sich mit Aminbasen zu gechlorten Nitrolaminen umsetzt (18).

Hydrochlordipentennitrosochlorid, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NOCl$ (18).

Darstellung. Trägt man 25 Cbcm. Eisessig von 5—6 % Salzsäuregehalt in kleinen Portionen und unter guter Abkühlung in ein Gemisch ein, welches aus 5 Cbcm. Dipentenmonochlorid, 10 Cbcm. Methylalkohol und 7·5 Cbcm. Amylnitrit bereitet ist, so nimmt bei jedem Zusatz die Flüssigkeit eine hellgrüne Farbe an, die erst in blaugrün übergegangen sein muss, ehe ein neuer Säurezusatz erfolgen darf. Nach beendigter Reaction fügt man zu der Masse vorsichtig bis zur beginnenden Trübung Wasser und lässt fortgesetzt unter guter Abkühlung stehen, bis sich kein Niederschlag weiter mehr ausscheidet. Letzterer wird abgesaugt und zur Reinigung in Chloroform gelöst, filtrirt und mit Methylalkohol wieder ausgefällt.

Das Hydrochlordipentennitrosochlorid, welches bei 109° schmilzt, verhält sich in Bezug auf seine Umsetzungsfähigkeit ebenso wie das eben beschriebene Nitrosat.

---

22) DEVILLE, Ann. Chem. 71, pag. 351. 23) OPPENHEIM, Bull. soc. chim. (1862) 4, pag. 85. 24) BERTHELOT, Jahresber. 1852, pag. 622. 25) FLAWITZKY, Journal der russischen chemischen Gesellschaft 12, pag. 57. 26) TILDEN, Ber. 1879, pag. 1131. 27) WALLACH, Ann. Chem. 245, pag. 267. 28) ECKART, Dissert., Breslau 1891. 29) MONTGOLFIER, Ann. chim. phys. (5) 19, pag. 155. 30) TILDEN, Jahresber. 1878, pag. 639. 31) WALLACH, Ann. Chem. 270, pag. 171. 32) OPPENHEIM, Bull. soc. chim. (1862) 4, pag. 86. 33) HEIL u. RITTER, Ber. 1884, pag. 2609. 34) WALLACH, Ann. 264, pag. 24. 35) TILDEN, Ber. 1879, pag. 1132. 36) WALLACH, Ann. Chem. 230, pag. 264, vergl. TILDEN, Jahresber. 1878, pag. 638; Ber. 1879, pag. 848. 37) FLAWITZKY, Journal der russischen chemischen Gesellschaft 11, pag. 133; TANRET, Bull soc. chim. 44, pag. 107, siehe auch DEVILLE, Ann. Chem. 71, pag. 351; BERTHELOT, Jahresber. 1855, pag. 648; RENARD, Jahresber. 1880, pag. 448. 37a) FLAWITZKY, Ber. 1879, pag. 2358. 38) MERCK, Ber. 1892, pag. 571 Ref. 39) WIGGERS, Ann. Chem. Pharm. 57, pag. 247. 40) DEVILLE, Ann. Chem. Pharm. 71, pag. 348. 41) TILDEN, Jahresber. 1878, pag. 638. 42) OPPENHEIM, Ber. 1872, pag. 627.

Digitized by Google

Hydrochlordipentennitrolanilid, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NO \cdot NHC_6H_5$ (18).

Darstellung. Uebergiesst man 13 Grm. Hydrochlordipentennitrosat mit 9 Grm. Anilin und 40 Cbcm. Alkohol, so tritt nach kurzem Erwärmen eine starke Reaction ein, während welcher alles Nitrosat verschwindet. Aus der klaren, hellgelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich das Nitrolanilid in Krystallen aus, welche abgepresst und nach dem Fortwaschen des anhaftenden Anilinsalzes durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden.

Das Nitrolanilid bildet schöne, bei 135—136° schmelzende Krystalle (aus Alkohol), welche Krystallalkohol enthalten und denselben langsam im Exsiccator verlieren; durch Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht eine chlorfreie Substanz.

Hydrochlordipentennitrol-p-toluidid, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NO \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3$, wie die Anilidverbindung erhalten, scheidet sich aus Alkohol in schön ausgebildeten, octaëdrischen Krystallen ab, welche bei 135° schmelzen und 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther erhält man eine weisse, bei 145—146° schmelzende, krystallinische Masse, welche die reine Verbindung $C_{17}H_{25}N_2OCl$ vorstellt (14).

Verbindungen des Hydrochlordipentennitrosats mit Methyl- bezw. Aethylalkohol (14).

a) mit Methylalkohol, $C_{11}H_{20}NO_2Cl$, Darstellung wie mit Aethylalkohol, bildet Prismen vom Schmp. 139°.

b) mit Aethylalkohol, $C_{12}H_{22}NO_2Cl$, durch Erwärmen von 13 Grm. Hydrochlordipentennitrosat mit 6 Grm. Dimethylanilin und 50 Cbcm. Alkohol erhalten, krystallisirt aus Weingeist in prachtvoll ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 114—115°.

Bei dieser Reaction scheint in dem Molekül des Hydrochlornitrosats, $C_{10}H_{16}HCl \cdot NO(ONO_2)$, unter Austritt von 1 Mol. HNO_3, 1 Mol. CH_4O bezw. C_2H_6O eingetreten zu sein.

Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, wird durch Einwirkung von Salzsäuregas oder rauchender Salzsäure (21, 22) bezw. von Phosphortri- oder pentachlorid (23) auf Terpinhydrat, sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Terpentinöl und Alkohol, Aether oder Eisessig (24, 25) bezw. in auf 40—50° erwärmtes Cineol (9) erhalten; ferner entsteht dasselbe bei der Behandlung von Terpineol (22, 26), Pinen (17), Limonen (26, 27) und Dipenten (1, 17) mit Salzsäure.

Darstellung. Man leitet über die Oberfläche eines Gemisches von Limonen (2 Thle.) und Eisessig (1 Thl.) unter zeitweiligem Umschütteln einen Salzsäurestrom und behandelt, sobald die Masse fest wird, das Reactionsprodukt mit Wasser; nach dem Absaugen und Abpressen wird es durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (27).

Das Dipentendihydrochlorid bildet rhombische, bei 50° schmelzende Tafeln, welche in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn, Benzol und Eisessig leicht, in Wasser nicht löslich sind; es zerfällt bei der trocknen Destillation sowie bei längerem Erhitzen mit Wasser, Kalilauge oder Anilin in Dipenten und Salzsäure und liefert beim Kochen mit Alkohol Terpinen, beim Stehen mit wässrigem Weingeist Terpinhydrat; die Produkte der Einwirkung von Natrium bezw. Natriumäthylat sind von MONTGOLFIER (29) und TILDEN (30) untersucht. Das Dipentendihydrochlorid, welches unter 10 Millim. Druck bei 118—120° siedet und durch Einwirkung von Chlor in das Tri- bezw. Tetrachlorid übergeht (WALLACH), giebt

Digitized by Google

beim Erwärmen mit wenig Eisenchloridlösung eine rosen-, dann violetrothe und zuletzt blaue Färbung (RIBAN).

Dipententrichlorid (31), $C_{10}H_{17}Cl_3$, neben dem Tetrachlorid durch Einwirkung von trocknem Chlor auf eine Lösung von Dipentendihydrochlorid in Schwefelkohlenstoff unter Mitwirkung von direktem Sonnenlicht erhalten, krystallisirt aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Blättchen, welche bei 87° schmelzen und unter 10 Millim. Druck bei 145—150° sieden. Durch 5—6 stündiges Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat in eisessigsaurer Lösung auf dem Wasserbade wird es übergeführt in

Dipentendichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$; schweres Oel, welches durch Einwirkung von Salzsäure in das Trichlorid zurückverwandelt wird; es giebt mit Brom und Nitrosylchlorid die folgenden Verbindungen:

Dipentenchlorobromid, $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$, krystallisirt in flachen, durchsichtigen Prismen, welche dem Tetrabromid ähnlich sehen und bei 98° schmelzen (31).

Dipentendichloridnitrosochlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2NOCl$, ist ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 111°, welches sich mit Anilin bezw. Piperidin umsetzt zu.

Dipentendichloridnitrolanilin, $C_{10}H_{16}Cl_2\cdot NO\cdot NC_6H_5$; feine. bei 140—141° schmelzende Nadeln (31).

Dipentendichloridnitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}Cl_2\cdot NO\cdot NHC_5H_{10}$, bildet glänzende, bei 147° schmelzende Tafeln (aus Alkohol) (31).

Dipententetrachlorid, $C_{10}H_{16}Cl_4$, ähnlich wie das Trichlorid gewonnen, scheidet sich aus Essigester in schön ausgebildeten, symmetrischen Krystallen vom Schmp. 108° ab (31).

Dipentendihydrobromid, $C_{10}H_{16}\cdot 2HBr$, durch Umsetzung von Terpin mit Phosphorbromür (32) oder Bromwasserstoffsäure (17) bezw. beim Einleiten von Bromwasserstoff in Wurmsamenöl (33), Dipenten und Limonen (17) erhalten, bildet weisse, seideglänzende, bei 64° schmelzende Krystallblätter, welche in ihren Eigenschaften dem Dichlorid sehr ähnlich sind; es zerfällt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser in Dipenten und Bromwasserstoffsäure und erleidet sogar bei längerem Stehen mit Alkohol Zersetzung; durch Einwirkung von Brom entsteht

Dipententribromid, $C_{10}H_{17}Br_3$ (34).

Darstellung. 200 Grm. Dipentendihydrobromid in 400 Cbcm. Eisessig werden unter beständigem Umschütteln und unter mässiger Kühlung (die Temperatur muss aber so hoch bleiben, dass schliesslich alles Bromhydrat in Lösung geht) mit 34 Cbcm. Brom versetzt und alsdann bis zum Schwinden der Bromfärbung sich selbst überlassen. Nachdem aus dem Reactionsprodukte nach Zusatz von 300 Cbcm. absolutem Alkohol nach eintägigem Stehen bei möglichst niedriger Temperatur ein Theil des Tribromids auskrystallisirt ist, fällt man den in der Mutterlauge verbleibenden Rest mit Wasser als schweres Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser mit dem gleichen Volumen Holzgeist versetzt wird. Aus dieser Lösung scheiden sich bei längerem Verweilen in einer guten Kältemischung noch weitere Mengen des Tribromids ab, welche abgesaugt und nach dem Waschen mit wenig Alkohol auf Thontellern getrocknet werden. Ausbeute $\frac{1}{2}$ vom Gewicht des angewendeten Dihydrobromids an rohem Tribromid.

Zur weiteren Reinigung werden 50 Grm. Tribromid in 100 Cbcm. Eisessig gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit $\frac{1}{2}$ ihres Volumens an Methylalkohol versetzt.

Das Tribromid krystallisirt in kleinen, glänzenden, schneeweissen Blättchen, welche bei 110° schmelzen. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht ein dem Cymol isomerer, ungesättigter Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$ (Siedep. 183°, spec. Gew. bei 20° = 0·863, Brechungsvermögen bei derselben Temperatur $n_D = 1·49693$), welcher sich mit Brom zu Tetrabromiden, $C_{10}H_{14}Br_4$ (blättrige Krystalle vom

Digitized by Google

Schmp. 154—155° aus Essigester, während sich in der Mutterlauge ein bei 103 bis 104° schmelzendes Pulver findet), verbindet.

Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, welches ausser durch Mischen der beiden optisch aktiven Modificationen (15) in derselben Weise wie die Limonentetrabromide (1, 10) erhalten wird, bildet rhombische, bei 124—125° schmelzende Krystalle; es ist in Aether schwerer löslich als die optisch aktiven Componenten.

Dipentendihydrojodid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$, entsteht durch Einwirkung von Phosphordijodid (32) bezw. concentrirter Jodwasserstoffsäure (5) auf Terpinhydrat, sowie beim Einleiten von Jodwasserstoffsäure in Cineol (10, 33) oder Terpineol (5); es krystallisirt aus Petroläther entweder in rhombischen Prismen vom Schmp. 77° oder in monosymmetrischen Tafeln vom Schmp. 78—79°. Das Dihydrojodid, welches in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich ist, zersetzt sich beim Aufbewahren und zerfällt beim Erhitzen mit Anilin oder alkoholischem Kali in Dipenten und Jodwasserstoffsäure.

α- und β-Dipentennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$, entstehen durch Mischen gleicher Gewichtsmengen der zwar gleich schmelzenden, aber entgegengesetzt drehenden, isomeren Limonenverbindungen, wie dies unten bei den Nitrolaminen durch ein Beispiel veranschaulicht ist (4, 31).

α-Dipentennitrosochlorid, bildet Krystalle, welche löslicher, kleiner und weniger gut ausgebildet sind als das angewandte Ausgangsmaterial. Diese Verbindung, welche schon bei 78° schmilzt, erstarrt wieder, um dann bei weiterem Erhitzen erst bei 103—104° zu schmelzen.

β-Dipentennitrosochlorid, ist auch leicht löslich.

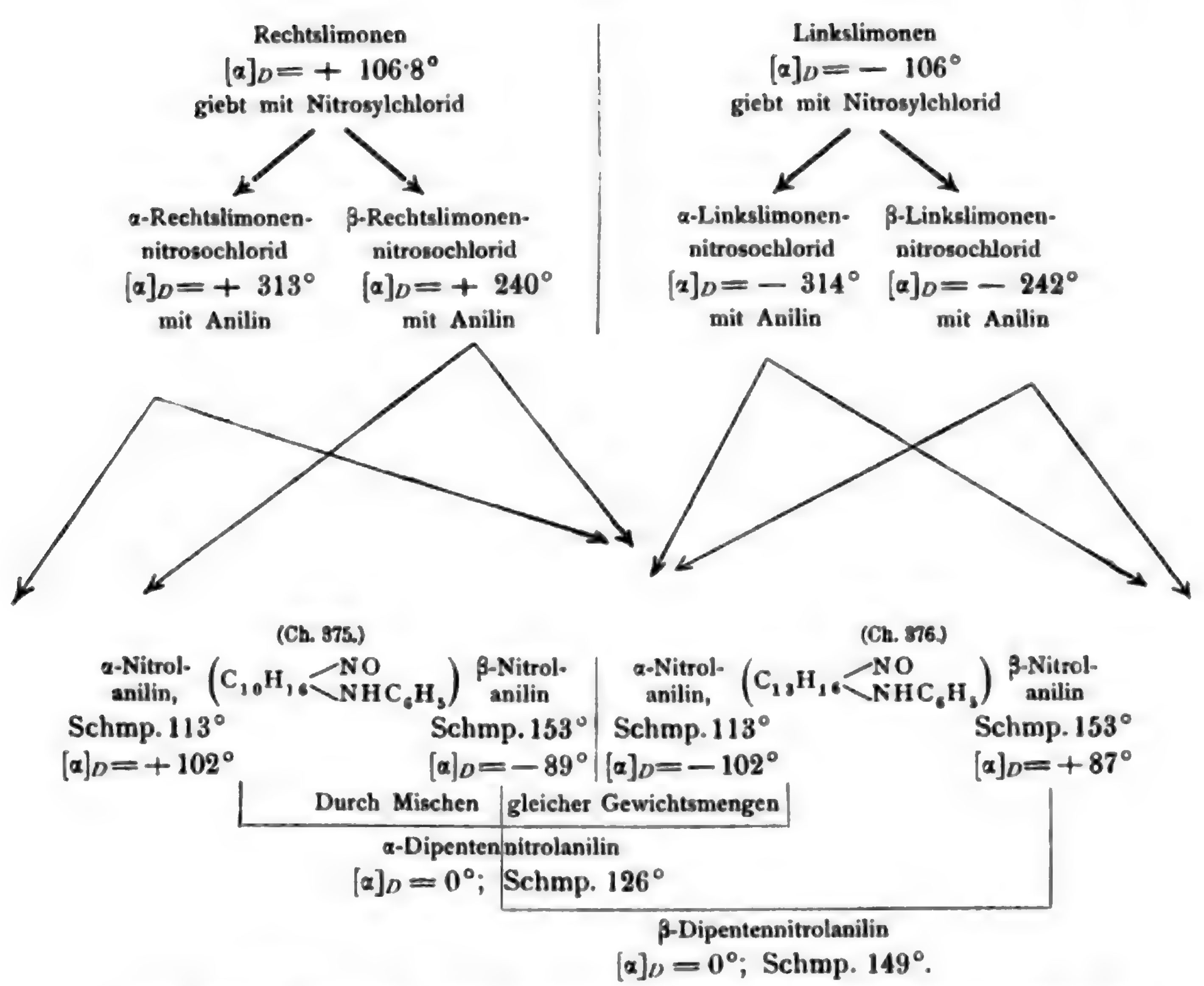
Nitrosodipenten, inaktives Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, (vergl. die entsprechenden Limonenverbindungen) wird, ausser durch Mischen gleicher Gewichtstheile von Rechts- bezw. Linksnitrosolimonen, durch Erwärmen von Dipentennitrosochlorid mit alkoholischem Kali erhalten; es scheidet sich aus Aether in Krystallen vom Schmp. 92—93° ab, welche von den Lösungsmitteln schwerer als seine optisch aktiven Componenten aufgenommen werden; es löst sich beim Erwärmen in concentrirter Natronlauge und scheidet sich beim Erkalten wieder aus (15).

α-Benzoyldipentennitrosochlorid, $C_{17}H_{20}NO_2Cl$, aus den entsprechenden, optisch aktiven Isomeren durch Mischen gleicher Gewichtstheile erhalten, zeigt ein bei weitem geringeres Krystallisationsvermögen und ist viel leichter löslich, als die aktiven Modificationen. Schmp. 90° (31).

Dipentennitrosat, $C_{10}H_{16}NO(ONO_2)$, durch Versetzen eines abgekühlten Gemisches von 5 Grm. Dipenten, 4 Grm. Amylnitrit und 2 Cbcm. Eisessig mit 3·5 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·395 unter kräftigem Umschütteln erhalten, krystallisirt in rautenförmigen Blättchen, welche bei 84° unter Zersetzung schmelzen (18).

Die sogenannten α- und β-Dipentennitrolamine, welche auch durch Einwirkung von α-Dipentennitrosochlorid auf Piperidin, Anilin, Benzylamin etc. erhalten werden können, bilden sich beim Mischen gleicher Gewichtsmengen der gleichschmelzenden, aber entgegengesetzt drehenden, isomeren Limonenverbindungen, wie dies das folgende Beispiel veranschaulichen soll (4, 31).

Digitized by Google



Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dass jede Nitrolaminbase innerhalb der Limonen- bezw. Dipentengruppe in sechs isomeren Modificationen existiren kann.

α-Dipentennitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NO\cdot C_5H_{10}N$, bildet sehr kleine, monosymmetrische Krystalle, welche bei 154° schmelzen und von den Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen werden.

β-Dipentennitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NO\cdot C_5H_{10}N$, ist merklich löslicher als die α-Verbindung und schmilzt bei 152°.

α-Dipentennitrolanilin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NHC_6H_5$, schmilzt bei 125—126°.

α-Nitrosodipentennitrolanilin, $C_{10}H_{16}\cdot NO\cdot N(NO)C_6H_5$, bildet bei 147° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, die sich durch schwerere Löslichkeit und grössere Krystallisationsfähigkeit vor den aktiven Componenten auszeichnen.

β-Dipentennitrolanilin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NHC_6H_5$, bildet etwas verfilzte, schlecht charakterisirte Kryställchen, welche in ihren Eigenschaften von den aktiven Componenten nicht sehr erheblich abweichen und bei 149° schmelzen.

β-Nitrosodipentennitrolanilin, $C_{10}H_{16}NO\cdot N(NO)C_6H_5$, welches sehr leicht löslich ist, zeigt nur geringes Krystallisationsvermögen und schmilzt bei 129°.

β-Hydrochlordipentennitrolanilin, $C_{10}H_{16}HCl\cdot NO\cdot NHC_6H_5$, schmilzt bei 90°.

α-Dipentennitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NHC_7H_7$, scheidet sich im Gegensatz zu seinen Componenten in prachtvoll ausgebildeten, monosymmetrischen Krystallen ab, welche bei 109—110° schmelzen; es zeigt in Bezug auf die Salzbildung ganz ähnliche Eigenschaften, wie seine optisch aktiven Modificationen.

Hydrochlordipentennitrolanilin, $C_{10}H_{17}ClNO\cdot NHC_6H_5$, welches auch als Nebenprodukt bei der Darstellung der aktiven Hydrochlorlimonennitrol-

Digitized by Google

aniline erhalten wird, entsteht synthetisch durch Mischen gleicher Gewichtstheile Rechts- und Linkslimonenhydrochlornitrolanilin in alkoholischer Lösung; es bildet etwas gelbliche, schön ausgebildete, glänzende Krystalle, welche bei etwa 140° schmelzen und in kaltem Alkohol unlöslich sind; sie enthalten Krystallalkohol und verwittern nach einiger Zeit. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstehen zwei Basen, welche dem α- und β-Nitrolanilin der Dipentenreihe sehr ähnlich sind (31).

Hydrochlordipentennitrolbenzylamin, $C_{10}H_{17}ClNO \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$, wie die entsprechende Anilinverbindung erhalten, bildet Krystalle, welche bei 150° schmelzen und von allen Lösungsmitteln schwer aufgenommen werden (31).

Terpenhydrat, Terpineol, Terpilenol, $C_{10}H_{17}OH$, (vergl. die entsprechende Verbindung der Limonenreihe), wird aus dem Dipentendichlorid (35) durch Kochen mit Wasser oder besser aus Terpinhydrat (25 Grm.) durch viertelstündiges Kochen mit Phosphorsäure (50 Cbcm. vom spec. Gew. 1·12) (36) erhalten; beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure entsteht zwar auch Terpineol, welches aber gleich weiteren Umwandlungen unterliegt.

Das Terpenhydrat ist ein sehr dickes, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Oel, welches bei 218° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·9357 besitzt. Der Brechungsexponent n_C ist bei 20° = 1·48084. Es ist ein einatomiger, ungesättigter Alkohol, welcher durch Wasserabspaltung in isomere Terpene (Dipenten, Terpinen, Terpinolen) übergeht und nach mehrstündigem Kochen mit Phosphorsäure vom spec. Gew. 1·12 Cineol liefert.

Das Terpineol und das Terpin sind deshalb zu den Dipentenderivaten zu zählen, weil sie als die, dem Dipentenmono- und dichlorid, entsprechenden Alkohole aufzufassen sind.

Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$,

$$\begin{array}{ccc} & C_3H_7 \cdot C(OH) & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH_3 \cdot C(OH) & \end{array}$$

, aus Terpinhydrat durch Stehen neben Schwefelsäure oder durch Erhitzen auf 120° erhalten, schmilzt bei 102—105° und siedet bei 258° (corr.); es zieht sehr begierig Wasser an und geht wieder in das Hydrat über, (vergl. auch Terpinhydrat.) Durch Einwirkung von Brom bei 50° entsteht ein Gemenge der Bromide, $C_{10}H_{16}Br_2$ und $C_{10}H_{16}Br_2$, welch letzteres bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in Terephtalsäure übergeht (42).

Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, entsteht, wenn man längere Zeit Terpentinöl mit Wasser, Dipentenhydrochlorid mit wässrigem Alkohol (37), Terpineol mit sehr verdünnter Salzsäure in Berührung lässt; dieselbe Verbindung bildet sich bei längerem Stehen von Eucalyptusöl (38), Cineol (38) oder besser von Terpentinöl mit einem Gemisch von Salpetersäure und Alkohol (s. unten) bei gewöhnlicher Temperatur.

Darstellung. a) Man überlässt ein Gemisch aus 8 Thln. Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·25—1·30 und 1 Thl. 80 proc. Alkohol, anfangs unter häufigem Umschütteln, längere Zeit sich selbst (39).

b) Man lässt auf 4 Liter Terpentinöl ein Gemisch von 3 Liter 85 proc. und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure während 1—1½ Monat einwirken (40).

c) Man versetzt 2½ Vol. Terpentinöl mit 1 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 und giesst nach 2 tägigem Stehen den Kolbeninhalt in eine flache Schale und fügt alle zwei Tage zu dem Reactionsprodukt kleine Mengen von Holzgeist (41).

Digitized by Google

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Terpinhydrat wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Das Terpinhydrat bildet grosse, monokline Säulen, welche unter Wasserverlust bei 116—117° schmelzen und dabei in Terpin (s. dieses) übergehen; es löst sich in 200 Thln. kaltem und in 22 Thln. kochendem Wasser bezw. in etwa 7 Thln. 85 proc. Alkohol von 10°. Das Terpinhydrat, welches von Ligroïn nicht aufgenommen wird, liefert beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 7 Vol. H_2O) Terpinen, mit einer concentrirteren Säure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) ausserdem Terpinolen und Terpineol (Terpenhydrat); beim Kochen mit verdünnter Phosphorsäure oder Eisessig bezw. bei halbstündigem Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kalium entsteht wesentlich Terpineol, welches aber bei längerer Einwirkung des zuletzt genannten Reagenzes unter Abspaltung von Wasser in Dipenten übergeht. Das Terpinhydrat liefert beim Behandeln mit gasförmiger Salzsäure oder Phosphorpentachlorid, mit Bromwasserstoffsäure oder Phosphorbromür, mit Jodwasserstoffsäure oder Phosphordijodid die entsprechenden Dipentendihydrohalogenverbindungen.

Cineol, $C_{10}H_{18}O$,

$C \cdot O_3H_7$

CH_2 — CH_2

O

CH_2 — CH_2

$C \cdot CH_3$

, auch Eucalyptol, Cajeputol genannt, ist bereits bei den Camphern abgehandelt, vergl. Bd. 2, pag. 455. Nach den neueren Untersuchungen ist es als eine anhydridartige Verbindung des Terpins aufzufassen (vergl. Ber. 1891, pag. 1569; daselbst finden sich auch die neueren Litteraturangaben).

Sylvestren*), findet sich im schwedischen (1, 2, 3) und russischen (4) Terpentinöl und wird aus dem Dihydrochlorid (s. dieses) durch Behandlung mit Anilin (1, 2) oder mit geschmolzenem Natriumacetat in eisessigsaurer Lösung (3) rein abgeschieden.

Darstellung. a) Werden 20 Grm. Sylvestrendihydrochlorid mit 30 Cbcm. Anilin am Rückflusskühler erwärmt, so tritt, wenn die Temperatur den Kochpunkt des Anilins fast erreicht hat, eine heftige Reaction ein und die vorher homogene Flüssigkeit sondert sich in zwei Schichten. Nach kurzem Kochen wird das noch überschüssige Anilin an Salzsäure gebunden und das freigewordene Terpen mit Wasserdampf übergetrieben (1, 2).

b) Das Sylvestrendihydrochlorid wird durch halbstündiges Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge geschmolzenen Natriumacetats in eisessigsaurer Lösung (die doppelte Gewichtsmenge) zerlegt und das abgeschiedene Terpen mit Wasserdampf übergetrieben. Zur Reinigung wird das Destillat mit concentrirter Kalilauge erwärmt und aus der alkalischen Lösung nochmals mit Wasserdampf übergetrieben.

Das nach den beiden Darstellungsverfahren abgeschiedene Terpen wird durch Erwärmen mit festem Kali getrocknet und durch fractionirte Destillation weiter gereinigt (4).

Das Sylvestren ist eine bei 176—177° siedende Flüssigkeit, welche einen sehr angenehmen, citronenähnlichen, am meisten an Bergamottöl erinnernden

---

*) 1) ATTERBERG, Ber. 1877, pag. 1202. 2) WALLACH, Ann. Chem. 230, pag. 240; Ber. 1885, Ref., pag. 618. 3) WALLACH, Ann. Chem. 239, pag. 24; Ber. 1887, Ref., pag. 384. 4) WALLACH, Ann. Chem. 230, pag. 245; Ber. 1885, Ref., pag. 618; vergl. auch TILDEN, Journ. of Chem. Soc. 1878, pag. 80; Jahresber. 1878, pag. 389. 5) WALLACH, Ann. Chem. 245, pag. 198 u. 272; Ber. 1888, Ref., pag. 623; vergl. auch BRÜHL, Ber. 1888, pag. 153; GLADSTONE, Journ. Chem. Soc. 17, pag. 1. 6) WALLACH, Ann. Chem. 252, pag. 149.

Digitized by Google

Geruch besitzt (2) und bei 16° das spec. Gew. 0·8510 (5), 0·8612 (1) bei 20° 0·848 (6) hat; das optische Drehungsvermögen ist für $[\alpha]_D = + 19·5°$ (1), + 66·32° (6), der Brechungsexponent n_C beträgt bei 18° 1·47468 (5). Durch Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure entsteht die entsprechende Dihydrohalogenverbindung. Durch Einwirkung von Brom bildet sich ein Tetrabromid. Das Sylvestren ist eines der stabilsten Terpene, da es weder beim Erhitzen in Einschmelzröhren auf etwa 250° noch beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure in ein Isomeres übergeht, sondern unter diesen Bedingungen nur eine theilweise Polymerisation bezw. Verharzung erleidet (3). Das reine Terpen giebt in einer Essigsäureanhydridlösung mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure eine prachtvolle, intensiv blaue Färbung (3).

Sylvestrendihydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, wird durch Sättigen der Fraktion 172—174° bezw. 174—178°, je nachdem russisches oder schwedisches Terpentinöl als Ausgangsmaterial vorliegt, mit Salzsäuregas bei Winterkälte erhalten (1, 2, 3).

Darstellung. Man verdünnt die bezeichneten Fractionen mit dem gleichen Volumen Aether und leitet trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein; nach ein oder zwei Tagen wird der Aether abdestillirt und der Rückstand in flachen Schalen kalt stehen gelassen. Die sich nach einiger Zeit ausscheidenden Krystalle werden durch Absaugen auf Tellern von ungebranntem Porzellan und Abpressen zwischen Fliesspapier von dem anhaftenden Oel befreit und dann in dem gleichem Gewicht mässig erwärmten Alkohols gelöst; das auskrystallisirte Chlorid wird vor der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und aus Aether so lange durch fractionirte Krystallisation gereinigt, bis der Schmelzpunkt bei 72° liegt. In der gleichen Weise lassen sich aus den alkoholischen Mutterlaugen neue Mengen Sylvestrendihydrochlorid gewinnen (3).

Das Sylvestrendihydrochlorid krystallisirt aus Aether oder Ligroïn in langen, meist sehr dünnen, harten, monoklinen Tafeln, welche bei 72° schmelzen und in Chloroformlösung eine starke Rechtsdrehung ($[\alpha]_D = + 18·99$) zeigen; es ist in Alkohol leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali fast vollständig in $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{16} \cdot H_2O$. Durch Erhitzen mit Anilin oder beim Kochen mit geschmolzenem Natriumacetat in eisessigsaurer Lösung wird es in Sylvestren übergeführt (1, 2, 3).

Sylvestrendihydobromid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$, entsteht, wenn man eine Lösung des Terpens in Eisessig mit einer entsprechenden Lösung von Bromwasserstoffsäure vermischt und die Flüssigkeit in kaltes Wasser giesst; es ist in allen seinen Eigenschaften dem Dihydrochlorid überaus ähnlich und von diesem nicht gut zu unterscheiden. Schmp. 72°. Das specifische Drehungsvermögen beträgt für $[\alpha]_D + 17·89°$.

Sylvestrendihydrojodid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HS$, wird wie das Dihydrobromid erhalten; zur weiteren Reinigung wird das Reactionsprodukt mit Wasser bezw. mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und nach vollständigem Trocknen aus Petroläther umkrystallisirt; weisse, bei 76—77° schmelzende Plättchen, welche sich beim Ueberhitzen oder bei längerem Liegen an der Luft unter Braunfärbung vollständig zersetzen (3).

Sylvestrentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Sylvestren (3).

Darstellung. Man lässt zu der gut gekühlten Lösung des Terpens in Eisessig Brom bis zur Gelbfärbung tropfen und versetzt das Reactionsprodukt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Die sich nach einiger Zeit ausscheidende krystallinische Masse wird durch mehrfache Krystallisation aus heissem Essigester und aus Aether gereinigt (3).

Das Sylvestrentetrabromid bildet monokline Tafeln, welche bei 135—136°

Digitized by Google

schmelzen und in Chloroformlösung eine starke Rechtsdrehung des polarisirten Lichtes ($[\alpha]_D = +73.74°$) (6) zeigen.

Sylvestrennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}\cdot NOCl$, wird durch langsames Eintragen von 4—5 Cbcm. rauchender Salzsäure in ein gut gekühltes Gemenge von 4 Cbcm. Sylvestren und 6 Cbcm. Amylnitrit unter beständigem Umschütteln erhalten; das sich als schweres Oel abscheidende Reactionsprodukt erstarrt auf Zusatz von etwas Aethylalkohol und unter beständigem Umschütteln zu einer krystallinischen Masse, welche durch Auflösen in wenig Chloroform und Wiederausfällen mit Methylalkohol gereinigt wird. Schmp. 106—107°.

Das Sylvestrennitrosochlorid, dessen Lösungen stark rechtsdrehend sind, giebt beim Erwärmen mit Piperidin ein Nitrolamin; klebrige, harzige Masse (5).

Sylvestrennitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}\cdot NO\cdot NHC_7H_7$, durch Erwärmen von Sylvestrennitrosochlorid mit Benzylamin in alkoholischer Lösung erhalten, krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in grossen, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 71—72° schmelzen und von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden; das specifische Drehungsvermögen beträgt für $[\alpha]_D + 185.6$ (6).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}\cdot NO\cdot NH\cdot C_7H_7\cdot HCl$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten. Das specifische Drehungsvermögen beträgt für $[\alpha]_D + 79.2°$.

Terpinen*), über dessen Constitution Ansichten von Brühl (1) und Wallach (2) vorliegen, findet sich natürlich im Cardamonenöl (3, 4) und ist als Umwandlungsprodukt verschiedener Terpene und Terpenderivate von besonderer Bedeutung. So entsteht es aus Pinen (Terpentinöl) (5), Dipenten (6) und Phellandren (4) durch Behandlung mit Schwefelsäure, und auf dieselbe Weise aus Terpinhydrat (7), Terpineol (8), Cineol (9) und Bihydrocarveol (2) sowie durch Erhitzen von Bihydrocarvylaminchlorhydrat über seinen Schmelzpunkt (2). Das Terpinen ist ein Bestandtheil des Produktes, welches Armstrong (10) und Tilden früher Terpilen genannt haben (15).

Darstellung. 1. Zu 2 Liter Terpentinöl werden 70 Cbcm. concentrirte Schwefelsäure in Portionen von etwa 5 Cbcm. unter starkem Durchschütteln zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht viel höher als Handwärme steigen darf. Das Reactionsprodukt, welches ein bis zwei Tage stehen bleibt, wird während dieser Zeit wiederholt durchgeschüttelt und darauf mit Soda und Natronlauge neutralisirt. Das entstandene Terpinen wird durch Wasserdampf übergetrieben und in der üblichen Weise durch fractionirte Destillation gereinigt (5).

2. Ein besonders reines Terpinen wird durch Kochen von Bihydrocarveol mit verdünnter Schwefelsäure erhalten (2).

Das Terpinen ist eine bei 178—180° siedende Flüssigkeit, welche sich im Geruch nicht vom Cymol unterscheiden lässt und das spec. Gew. 0·847 besitzt; es ist optisch inaktiv und verharzt sehr schnell beim Aufbewahren; der Brechungsexponent n_C beträgt 1·48458. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher mit Brom sowie mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure flüssige Verbindungen eingeht,

*) 1) Brühl, Ber. 1888, pag. 175. 2) Wallach, Ber. 1891, pag. 3984. 3) Weber, Ann. Chem. 238, pag. 107. 4) Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 33. 5) Wallach, Ann. Chem. 227, pag. 283; Ann. Chem. 230, pag. 262; Ann. Chem. 239, pag. 35. 6) Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 15. 7) Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 44. 8) Wallach, Ann. Chem. 230, pag. 254 u. 266. 9) Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 22. 10) Armstrong u. Tilden, Ber. 1879, pag. 1752; vergl. Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 34, Anmerk. 11) Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 35. 12) Wallach, Ann. Chem. 245, pag. 274. 13) Wallach, Ann. Chem. 241, pag. 315. 14) Wallach, Ann. Chem. 252, pag. 133. 15) Bouchardt u. Vory, Ann. de chim. et phys. 1889, pag. 251, vergl. dazu Wallach, Ann. Chem. 252, pag. 133, Anmerk.

Digitized by Google

verharzt beim Behandeln mit Vitriolöl oder mit alkoholischer Salzsäure, ohne dabei in eine isomere Modification überzugehen (2).

Terpinennitrosit, $C_{10}H_{16}NONO_2$.

Darstellung. In ein Gemisch von 250 Grm. Terpinen (Fraction 170—190°), 100 Grm. Eisessig und 440 Grm. Wasser wird unter beständigem Umschütteln eine concentrirte, wässrige Lösung von 125 Grm. Natriumnitrit, in so kleinen Portionen eingetragen, dass diese Operation in ungefähr 2 Stunden zu Ende geführt ist. Nach 2 Tagen werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und nach dem Waschen mit Wasser bezw. mit kaltem Alkohol durch Abpressen auf Thontellern von dem anhaftenden Oel möglichst vollständig befreit. Zur weiteren Reinigung wird das Nitrit in Eisessig gelöst und daraus durch Wasser wieder ausgefällt und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt (11).

Das Terpinennitrosit bildet schneeweisse, monokline Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 155°, welche in Alkohol, Aether, Essigester, namentlich beim Erwärmen sehr leicht, in Petroleumäther sehr schwer, in Wasser nicht löslich sind; es wird von concentrirten Säuren leicht aufgenommen und daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden; erst bei anhaltendem Kochen mit concentrirten Lösungen der Alkalien sowie bei stärkerem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein; in dieser grossen Beständigkeit gegen das letztgenannte Reagenz ist auch wohl der Grund zu suchen, weshalb die Nitrosoreaction mit Schwefelsäure und Phenol ausbleibt. Das Nitrosit, dessen Lösungen durch Brom nicht entfärbt werden, ist optisch inaktiv; durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht neben viel Ammoniak eine mit Wasserdampf flüchtige Base von naphtylaminartigem Geruch, durch Einwirkung von Ammoniak, Aminbasen und Piperidin entstehen unter Abscheidung von salpetriger Säure Nitrolamine, durch Behandlung mit Benzoylchlorid bildet sich Terpinenbenzoylisonitrit (11, 12).

Terpinenbenzoylisonitrit, $C_{17}H_{20}N_2O_4$, $C_{10}H_{15}{<}^{NO\cdot COC_6H_5}_{ONO}$, wird erhalten, wenn man eine ätherische Lösung des Nitrosits (20 Grm. in 300 Cbcm. ganz trocknem Aether) mit Benzoylchlorid (20 Grm.) mehrere Tage lang in einem geschlossenen Gefässe stehen und darauf das Lösungsmittel verdunsten lässt; farblose Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 77—78° (12).

Terpinennitrolamin, $C_{10}H_{18}N_2O$, $C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{NH_2}$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Terpinennitrosit (13).

Darstellung. Eine heisse, alkoholische Nitrositlösung (5 Grm. Nitrosit in 20 Cbcm. Alkohol) wird mit Ammoniakflüssigkeit (ungefähr 20 Cbcm.) vom spec. Gew. 0·91 versetzt und nach ganz kurzem Erwärmen in ein flaches Gefäss gegossen. Die sich ausscheidende Base wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das Terpinennitrolamin bildet bei 116—118° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol, Aether, heissem Wasser und Natronlauge löslich sind.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}N_2O\cdot HCl$, aus der ätherischen Lösung der Base durch Einleiten von Salzsäuregas erhalten, ist eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Verbindung.

Terpinennitrolmethylamin, $C_{11}H_{20}N_2O$, $C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{NH\cdot CH_3}$, wird durch Einwirkung von Methylamin auf Terpinennitrosit erhalten (13).

Darstellung des Terpinennitrolmethylamins und ähnlicher Derivate.

Eine alkoholische, am Rückflusskühler erwärmte Terpinennitrositlösung (1 Thl. Terpinennitrosit auf 4 Thle. Alkohol) versetzt man mit 2 Mol. der betreffenden Base in trockenem Zustande oder, wo das nicht angeht, in einer möglichst concentrirten (mindestens 33proc.) Lösung, wartet die meist sogleich eintretende Reaction ab und kocht dann noch einmal auf. Beim Ein-

Digitized by Google

giessen des Reactionsproduktes in Wasser scheidet sich das Nitrolamin als eine zunächst harzige, mit der Zeit hart werdende Masse ab, welche durch Waschen mit Wasser von dem in Lösung gegangenen Nitrosit völlig befreit wird. Die so gereinigte Base wird in Salzsäure aufgenommen und nach dem Abfiltriren von ungelöst bleibenden, harzigen Bestandtheilen durch Zusatz von Ammoniak wieder abgeschieden; nach abermaligem Waschen mit Wasser erfolgt die Reindarstellung durch Krystallisation aus Alkohol.

Das Terpinennitrolamin krystallisirt in ausgezeichnet ausgebildeten Prismen vom Schmp. 141°.

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{20}N_2O \cdot HCl$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als luftbeständiger, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Terpinennitroldimethylamin, $C_{12}H_{22}N_2O$, $C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}$, welches in Alkohol schwer, in Chloroform leichter löslich ist, wird weniger leicht in gut ausgebildeten Krystallindividuen erhalten, als seine Homologen. Schmp. 160 bis 161° (13).

Terpinennitroläthylamin, $C_{12}H_{22}N_2O$, $C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown NHC_2H_5\end{matrix}$, welches durch Einwirkung wässriger Aethylaminlösung auf Terpinennitrosit erhalten wird, (Darstellung vergl. Terpinennitrolmethylamin) schmilzt bei 130—131°. In kaltem Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, leichter löslich in warmer, verdünnter Natronlauge, leicht löslich in kochendem Alkohol, in Aether und in Chloroform (13).

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{22}N_2O \cdot HCl$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene ätherische Lösung der Base erhalten, bildet ein schneeweisses, krystallinisches, luftbeständiges Pulver, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist.

Die Nitrosoverbindung, durch Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure zu der nicht zu verdünnten Lösung des Nitroläthylamins erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche bei 132—133° schmelzen und in Wasser sehr schwer löslich sind; es wird von warmer Natronlauge aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Säuren wieder ausgefällt (13).

Terpinennitroldiäthylamin, $C_{14}H_{26}N_2O$, $C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown N(C_2H_5)_2\end{matrix}$, Darstellung vergl. Terpinennitrolmethylamin; gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 117—118° (13).

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als Oel aus.

Terpinennitrolamylamin, $C_{15}H_{28}N_2O$, $C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown NH \cdot C_5H_{11}\end{matrix}$, (Darstellung vergl. Terpinennitrolmethylamin), ist eine ausgezeichnet krystallisirende Verbindung vom Schmp. 118—119°, welche sowohl in Alkohol als auch in Aether schwerer löslich ist, als die anderen Homologen (13).

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{28}N_2O \cdot HCl$, wie bei den anderen Homologen erhalten, ist eine krystallinische Verbindung.

Terpinennitrolpiperidin, $C_{15}H_{26}N_2O$, $C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown NC_5H_{10}\end{matrix}$, (Darstellung vergl. Terpinennitrolmethylamin), bildet schöne, bei 153—154° schmelzende Krystalle, welche in Alkalien völlig unlöslich sind (13).

Das Chlorhydrat, welches wie alle Salze des Terpinennitrolpiperidins in Wasser sehr leicht löslich sind, scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Piperidis als Oel ab.

Terpinennitrolbenzylamin, $C_{17}H_{22}N_2O$, $C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown NH \cdot CH_2C_6H_5\end{matrix}$, wird durch Einwirkung von Benzylamin auf Terpinennitrosit erhalten (14).

Digitized by Google

Darstellung. Erwärmt man 5 Grm. Terpinennitrosit, 5·5 Grm. Benzylamin und 10 Grm. Alkohol, so entsteht nach eingetretener Reaction eine klare Lösung, aus der Wasser die neue Base, mit einem röthlichen Harz verunreinigt, fällt. Nach dem Waschen mit Wasser wird dieser Niederschlag in Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser von dem sich nach einiger Zeit ausscheidenden Harze abfiltrirt. Die durch Ammoniak wieder ausgefällte Base wird durch Krystallisation aus Alkohol rein erhalten.

Das Terpinennitrolbenzylamin bildet weisse, stark atlasglänzende Blättchen, welche bei 137° schmelzen und in Aether ziemlich schwer löslich sind.

Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Base in gewöhnlichem Aether erhalten, ist eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Verbindung.

Terpinolen,*) welches beim Kochen von Terpinhydrat, Terpineol und Cineol mit verdünnter Schwefel- bezw. Phosphorsäure, sowie bei der Inversion des Pinens mittelst Schwefelsäure entsteht, ist in vollkommen reinem Zustande bislang nicht erhalten werden. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher zu den am leichtesten veränderlichen Terpenarten gehört, ist eine bei 185—190° siedende Flüssigkeit, welche bei andauerndem Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure zum grössten Theil verharzt und bei der Behandlung mit Brom ein Tetrabromid liefert (1, 2, 3).

Terpinolentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, durch Bromiren des Terpinolens (Fraction 185—190°) erhalten, krystallisirt aus Aether in monoklinen Tafeln, welche bei 116° unter geringer Gasentwicklung schmelzen und beim Aufbewahren sich zersetzen; es ist optisch inaktiv (1, 2, 3).

Tanaceten,**) Thujen, aus dem Chlorhydrat des Tanacetylamins durch trockne Destillation erhalten, siedet unter 14 Millim. Druck bei 60—63°; es besitzt das spec. Gew. 0·8408 und den Brechungsexponenten $n_D = 1·476$ (1). Mit dem Tanaceten wird wahrscheinlich das Thujen, dessen Reindarstellung Wallach (2) bislang nicht vollständig gelungen ist, zu identificiren sein.

Tanacetylamin, Thujonamin (2), $C_{10}H_{17}·NH_2$, wird durch Reduction des Tanacetoxims mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten (1).

Darstellung. Zu einer siedenden Lösung von 10 Thln. Tanacetoxim in 50 Thln. Alkohol fügt man 25 Thle. Natrium und weitere Mengen Alkohol, sobald sich eine feste Natriumverbindung ausscheidet. Die schwefelsaure Lösung des Reactionsproduktes wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt und daraus durch Versetzen mit Alkalihydrat die gebildete Base gewonnen.

Das Tanacetylamin siedet unter 14 Millim. Druck bei 80·5° und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an; es besitzt bei 20° das spec. Gew. 0·8743 und den Brechungsexponenten $n_C = 1·462$.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}·NH_2·HCl$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base erhalten, zerfällt bei der trocknen Destillation in Tanaceten und Chlorammonium.

Tanacetoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, in der üblichen Weise durch Condensation von Tanaceton mit Hydroxylamin erhalten, siedet unter 20 Millim. Druck bei 135—136° und erstarrt zu centimeterlangen, bei 51·5° schmelzenden Prismen; mit Essigsäureanhydrid giebt es eine Acetylverbindung, bei der Reduction mit

*) 1) Wallach, Ann. Chem. 227, pag. 283. 2) Wallach, Ann. Chem. 230, pag. 262. 3) Wallach, Ann. Chem. 239, pag. 23; vergl. Ber. 1892, pag. 1529 u. 1575.

**) 1) Semmler, Ber. 1892, pag. 3343. 2) Wallach, Ann. Chem. 272, pag. 109. 3) Beilstein u. Kupffer, Ann. Chem. 170, pag. 270; vergl. Brühl, Ber. 1888, pag. 471. 4) Muir u. Sigiura, Jahresber. 1878, pag. 980. 5) Jahns, Arch. Pharm. 221, pag. 748. 6) Bruylants, Ber. 1878, pag. 450. 7) Semmler, Ber. 1892, pag. 3352. 8) Semmler, Ber. 1892, pag. 3513.

Digitized by Google

Natrium in alkoholischer Lösung entsteht Tanacetylamin (1), beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure bildet sich Cymidin, $C_6H_3(\overset{1}{C_3H_7})(\overset{2}{NH_2})(\overset{4}{CH_3})$.

Tanaceton, Thujon (2), $C_{10}H_{16}O$,

$C{\cdot}CO{\cdot}CH_3$
CH_2 $C\begin{smallmatrix}H_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
CH_2 CH_2
CH

, welches einen Hauptbestandtheil des Absinth-, Salbei-, Thuja- und Rainfarnöls ausmacht, is mit dem Absinthol von Beilstein und Kupfer (3), mit dem Salviol von Muir und Sigiura (4), mit β-Thujol von Jahns (5) identisch.

Darstellung. Man schüttelt ein Gemisch, bestehend aus 200 Cbcm. des Rainfarnöles 200 Cbcm. einer gesättigten Natriumbisulfitlösung, 75 Cbcm. Wasser und 300 Cbcm. Alkohol so lange bis eine Vermehrung der Krystallbildung nicht mehr beobachtet wird, was nach Verlauf von etwa 14 Tagen eintritt. Die Krystallisation der letzten, lange Zeit ölig bleibenden Antheile der Doppelverbindung befördert man durch Einstellen in eine Kältemischung. Aus der zuerst mtt Aether-Alkohol, sodann mit Aether gewaschenen, gut abgepressten Krystallmasse werden nach Zusatz von Sodalösung durch Destillation im Dampfstrome 47 $ des Rohöls an Tanaceton gewonnen. Um noch Spuren einer aldehydartigen Verbindung (6) zu beseitigen, erhitzt man es noch längere Zeit mit ammoniakalischer Silberlösung (1).

Das Tanaceton ist ein in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliches Oel, welches unter einem Druck von 13 Millim. bei 84·5° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·9126 besitzt; es dreht im 2 Decimeterrohr die Ebene des polarisirten Lichtes um 38·30° nach links und hat den Brechungsexponenten $n_D = 1{\cdot}4495$. Diese Campherart, welche sich durch Reduction mittelst Natrium in alkoholischer Lösung in Tanacetylalkohol überführen lässt, muss als ein Keton aufgefasst werden, da sie sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim vereinigt; welches bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wohl ein Aethylderivat, nicht aber ein Nitril liefert, was der Fall sein würde, wenn das Oxim ein Aldoxim wäre (1).

Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$,

$C{\cdot}CHOH{\cdot}CH_3$
CH_2 $C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
CH_2 CH_2
CH

, wird erhalten, wenn man 24 Thle. Tanaceton in 100 Thln. Alkohol löst, allmählich 18 Thle. Natrium einträgt und schliesslich so viel Alkohol hinzufügt, bis alles Natrium verbraucht ist. Der durch Ausschütteln mit Aether isolirte Alkohol siedet unter 13 Millim. Druck bei 92·5° und hat bei 20° das spec. Gewicht 0·9249; der Brechungsexponent $n_D = 1{\cdot}4635$ (1).

Tanacetylchlorid, aus dem in Petroläther gelösten Tanacetylalkohol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhalten, siedet unter 10 Millim. Druck bei 72°; es liefert beim Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{16}$ (1).

Tanacetketocarbonsäure, α- und β-Thujaketonsäure (2), $C_{10}H_{16}O_3$

$$\begin{array}{l} CH_2{\cdot}C\begin{smallmatrix}C_3H_7\\COCH_3\end{smallmatrix} \\ \;| \quad\;\; | \\ CH_2{\cdot}CHCOOH \end{array} \quad (1).$$

Darstellung. Man vertheilt 100 Thle. Tanaceton in 3000 Thln. Wasser, erwärmt gelinde und lässt unter Umschütteln im Verlauf von zwei Stunden eine Auflösung von 140 Thln. Kalium-

permanganat in 3000 Thln. Wasser hinzufliessen. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird zur Entfernung von nicht angegriffenem Tanaceton mit Aether ausgeschüttelt; die alsdann durch Zusatz von Mineralsäuren abgeschiedene Ketonsäure wird mit Aether extrahirt (1).

Die Tanacetketocarbonsäure, welche unter 10 Millim. Druck bei 169° siedet, krystallisirt aus Petroläther in feinen Nadeln vom Schmp. 78°, aus heissem Wasser gewöhnlich in rhomboëdrischen Blättchen vom Schmp. 74·5°, unter Umständen aber auch in Nadeln. Die Blättchen und Nadeln scheinen zwei raumisomere Formen zu sein, da sie Oximidoderivate von abweichendem Schmelzpunkt liefern. Durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung entsteht Tanacetogendicarbonsäure (7).

Das Silbersalz, $C_{10}H_{15}AgO_3$, aus dem Ammoniumsalz durch Versetzen mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser, voluminöser Niederschlag (1, 2).

α-Tanacetketoximcarbonsäure, α-Thujaketoximsäure, $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$, aus den Blättchen vom Schmp. 74·5° hergestellt, bildet Nadeln vom Schmp. 168·5° (1, 2).

β-Tanacetketoximcarbonsäure, β-Thujaketoximsäure, $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$, bildet Krystalle vom Schmp. 103° (1, 2).

Methylheptylenketon, $C_9H_{16}O$, $C_7H_{13}\cdot CO\cdot CH_3$, aus der β-Thujaketonsäure (Tanacetketocarbonsäure) durch trockne Destillation erhalten, ist ein angenehm, wie Amylacetat riechendes, neutrales Oel, welches bei 184—186° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·854 besitzt; Brechungsexponent $n_D = 1{\cdot}44104$; es verhält sich vollkommen wie ein ungesättigtes Keton und geht durch Reduction mittelst Natrium in alkoholischer Lösung in einen Alkohol über. Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, C_9H_{14}, welcher um 160° siedet (2).

Tanacetogensäure, $C_8H_{13}\cdot COOH$, (1).

$$\begin{array}{ccc} & C\cdot COOH & \\ CH_2 & & C{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH & \end{array}$$

Darstellung. Man schüttelt 60 Thle. Tanaceton mit einer Lösung von 186 Thln. Brom in 2500 Thln. 4 proc. Natronlauge tüchtig durch und entfernt nach 4 stündiger Einwirkung das entstandene Bromoform und das nicht angegriffene Tanaceton durch Ausziehen mit Aether. Die aus der Lauge durch Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefüllte Tanacetogensäure wird durch wiederholtes Auflösen in Alkalihydrat und Ausfällen mit Mineralsäuren gereinigt.

Die Tanacetogensäure ist ein unter 15 Millim. Druck bei 113·5° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung zu Nadeln erstarrt.

Das Silbersalz, $C_9H_{13}AgO_2$, aus dem Ammoniumsalze durch Versetzen mit Silbernitrat erhalten, ist ein etwas lichtempfindlicher Niederschlag.

Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, $\begin{array}{l} CH_2\cdot C{<}^{C_3H_7}_{COOH} \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot CHCOOH \end{array}$ (1).

Darstellung. Man löst 60 Thle der Tanacetketocarbonsäure in 260 Thln. 4 proc. Natronlauge und fügt allmählich eine Auflösung von 155 Thln. Brom in 2060 Thln. 4 proc. Natronlauge hinzu. Nach Verlauf einer halben Stunde wird das abgeschiedene Bromoform durch Ausziehen mit Aether entfernt und die gebildete Dicarbonsäure mit Mineralsäuren abgeschieden.

Die Tanacetogendicarbonsäure krystallisirt aus Wasser in festen, bei 141·5° schmelzenden Blättchen und scheint in 2 raumisomeren Formen zu existiren, von denen die zweite weit niedriger, als 141·5° schmilzt. Die Dicarbonsäure, welche beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid übergeht, liefert beim

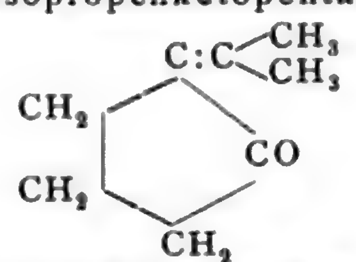
Digitized by Google

Schmelzen mit Kalihydrat Pimelinsäure (α-Isopropylbernsteinsäure), bei der Destillation mit Natronkalk Tanacetophoron.

Das Silbersalz hat die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4Ag_2$.

Tanacetogendicarbonsäureanhydrid, $C_9H_{12}O_3$, durch Kochen der Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten, siedet unter 16 Millim. Druck bei 171·5 und krystallisirt aus Petroläther in schneeweissen, bei 55° schmelzenden Nadeln; gegen Kalihydrat und Natronkalk verhält es sich in der Hitze wie die Dicarbonsäure (1).

Tanacetophoron, α-Isopropenketopentamethylen, $C_8H_{12}O$,



durch Destillation von Tanacetogendicarbonsäure oder deren Anhydrid mit Natronkalk erhalten, ist ein unter 13 Millim. Druck bei 89—90° siedendes Oel, welches im Geruch nicht vom Campherphoron zu unterscheiden ist und bei 20° das spec. Gew. 0·9378 besitzt; Brechungsexponent $n_D = 1{\cdot}4817$. Das Tanacetophoron, welches nach seinem Verhalten gegen Hydroxylamin als ein Keton aufzufassen ist, wird durch Oxydation vermittelst verdünnter Kaliumpermanganatlösung übergeführt in

δ-Oxy-γ-isoheptylsäurelacton, $C_7H_{12}O_3$. Dasselbe siedet unter 11 Millim Druck bei 145° und erstarrt zu schönen, bei Zimmertemperatur fest bleibenden Nadeln, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind. Das Lacton wird der wässrigen, mit Soda versetzten Lösung durch Aether entzogen und geht aus der ätherischen Lösung beim Schütteln mit Kalilauge in diese über (1, 3).

Methyl-isopropyl-dihydrobenzol, Dihydrocymol*) (1), aus dem Dibromid des Methyl-isopropyl-succinylobernsteinsäureesters durch Erhitzen mit Chinolin erhalten, ist eine bei 174° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche einen schwach terpentinartigen Geruch besitzt und an der Luft sehr schnell verharzt. Es entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich und addirt Brom wie ein Terpen.

Das Bromid und die Nitrosylverbindung konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Die Versuche sind noch nicht so weit vorgeschritten, um entscheiden zu können, ob dieser Kohlenwasserstoff mit dem Terpinen identisch ist oder nicht.

III. Polyterpene, $(C_5H_8)_x$.

A. Sesquiterpene,**) $C_{15}H_{24}$.

1. Cadinen ist im Cubeben- (1, 2, 3, 4), Betel-, Campher-, Wachholderbeer-, *Asa foetida*-, Cotorinden-, Olibanum- (5, vergl. 15, 16, 17), Patschouly-, Galbanum-Oel, sowie in dem sogen. *Oleum Sabinae* (Sadebaumöl) (4) und im *Oleum Cadinum* (dem Destillationsprodukt des Holzes von Juniperusarten) (4) nachgewiesen.

*) 1) Baeyer, Ber. 1893, pag. 232.

**) 1) Soubeiran u. Capitaine, Journ. pharm. 26, pag. 75; Pharm. Centralbl. für 1840, pag. 177. 2) Oglialoro, Gazz. chim. 5, pag. 467. 3) Schmidt, Arch. Pharm. (2) 141, pag. 1. 4) Wallach, Ann. Chem. 238, pag. 78, vergl. Ann. Chem. 252, pag. 150; 271, pag. 285. 5) Walter, Ann. Chem. 39, pag. 249; 48, pag. 37. 6) Schmidt, Ber. 1877, pag. 189. 7) Berthelot, Jahresb. 1869, pag. 333. 8) Montgolfier, Bull. soc. chim. 28, pag. 415.

Digitized by Google

Darstellung. Die flüchtigen Antheile, welche aus dem rohen, dickflüssigen, schwarzbraun gefärbten Oleum Cadinum mit gespanntem Wasserdampf abgetrieben sind, werden durch Behandlung mit Alkali von den darin enthaltenen Phenolen befreit und nach dem Trocknen über festem Kalihydrat fractionirt. Die zwischen 260—280° siedende Fraction wird nach dem Verdünnen mit dem zweifachen Volumen Aether mit Salzsäuregas gesättigt und alsdann einige Tage sich selbst überlassen. Nachdem das Lösungsmittel durch Destillation auf dem Wasserbade oder durch freiwillige Verdunstung entfernt ist, krystallisirt aus dem Rückstande das Chlorid aus, welches von den anhaftenden, dickflüssigen Mutterlaugen durch Absaugen und Waschen mit etwas kaltem Alkohol befreit wird.

Darstellung aus dem so gewonnenen Chlorid:

1. Man erwärmt das durch Krystallisation aus Essigester noch weiter gereinigte Chlorid (20 Grm.) zur Abspaltung der Salzsäure wenige Minuten mit Anilin (40 Grm.) — bis die Bildung von Anilinchlorhydrat eingetreten ist — und neutralisirt nach beendigter Reaction das überschüssige Anilin durch Schütteln mit Salzsäure. Alsdann wird der gebildete Kohlenwasserstoff aus dem Reactionsprodukte durch Wasserdampf abgetrieben und nach dem Trocknen über festem Kalihydrat destillirt (4).

2. Man kocht das Chlorid (20 Grm.) mit wasserfreiem Natriumacetat und 80 Cbcm. Eisessig eine halbe Stunde am Rückflusskühler und wäscht nach Zusatz von Wasser das an der Oberfläche sich abscheidende Oel mit Natronlauge; das durch Destillation mit Wasserdampf noch weiter gereinigte Terpen zeigt nach dem Trocknen den richtigen Siedepunkt (4).

Das Cadinen ist ein bei 274—275° (corr.) siedendes Oel, welches bei 16° das spec. Gew. 0·921 besitzt und sich in Alkohol bezw. in Eisessig schwer, in Aether dagegen leicht löst; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D =$ — 98·56° (4). Dieser Kohlenwasserstoff, welcher eine besonders grosse Neigung zur Verharzung hat, verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren und giebt bei der Oxydation mit Chromsäure niedere, mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren. Das durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhaltene Produkt scheidet beim Eintragen in Wasser eine gelbe Verbindung ab, welche in Natronlauge löslich und daraus durch Säuren wieder fällbar ist.

Eine Lösung des Sesquiterpens in überschüssigem Chloroform färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure zuerst intensiv grün, dann blau und beim Erwärmen roth (4).

Cadinendichlorhydrat, $C_{15}H_{24}\cdot 2HCl$, dessen Darstellung bei der Gewinnung des Cadinens schon näher beschrieben wurde, wird auch erhalten, wenn man den reinen Kohlenwasserstoff mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und wenig rauchender Salzsäure schüttelt; es krystallisirt aus Aether in schönen, grossen Prismen vom Schmp. 117—118°, welche von heissem Essigester leicht, on Aether mässig, von Alkohol ziemlich schwer aufgenommen werden. Das Chlorid, dessen Lösungen stark linksdrehend sind, ($[\alpha]_D =$ — 36·82), zerfällt beim

---

9) Rizza, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 19, pag. 319. 10) Chapoteaut, Bull. soc. chim. 37, pag. 303. 11) Bertram u. Walbaum, Journ. f. pr. Chem. 45, pag. 590; Ber. 1892, Ref. pag. 669. 12) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 17, pag. 1. 13) Gladstone u. Dale, Phil. Transact. 1863, pag. 317. 14) Semmler, Chem. Ztg. 13, pag. 1185; Ber. 1889, Ref. pag. 693. 15) Semmler Ber. 1890, pag. 3532. 16) Eykmann, Ber. 1889, pag. 2745. 17) Lallemand, Ann. chem. 114, pag. 196. 18) Valente, Gazz. chim. 11, pag. 196. 19) Atterberg, Ber. 1881, pag. 2531. 20) Wright u. Beckett, Jahresber. 1876, pag. 398. 21) Blas, Ann. Chem. 134, pag. 1. 22) Oeser, Ann. Chem. 131, pag. 277. 23) Muir u. Sigiura, Jahresber. 1877, pag. 957; 1878, pag. 980. 24) Bouchardat, Bull. soc. chim. 24, pag. 108, vergl. Bouchardat, Ann. Chem. 27, pag. 30; Himly, Ann. Chem. 27, pag. 40; Williams, Jahresber. 1860, pag. 495. 25) Bouchardat, Bull. soc. chim. 33, pag. 24. 26) Reboul, Ann. Chem. 143, pag. 373. 27) Wallach, Ann. Chem. 271, pag. 285.

Digitized by Google

Kochen mit Anilin bezw. mit wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig in das Sesquiterpen und Salzsäure (4).

Cadinendibromhydrat, $C_{15}H_{24}\cdot 2HBr$, wie das Chlorhydrat erhalten, bildet schneeweisse Nadeln, die nach dem Sintern bei 124—125° schmelzen; es ist in Essigester leicht und in Alkohol noch schwerer als das Chlorid löslich. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -36{\cdot}13°$.

Cadinendijodhydrat, $C_{15}H_{24}\cdot 2HJ$, wie das Chlorhydrat erhalten, krystallisirt aus Petroläther in weissen, wolligen Nadeln, welche bei 105—106° unter Zersetzung schmelzen. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -48{\cdot}0°$ (4).

Tetrahydrocadinen, $C_{15}H_{28}$, wird durch 15stündiges Erhitzen des Dichlorhydrates (5 Grm.) mit Jodwasserstoffsäure (10 Cbcm.) vom spec. Gew. 1·96 auf 180—200° erhalten; das entstandene Reactionsprodukt wird mit Wasserdampf destillirt, mit Alkali gewaschen, getrocknet und rectificirt. Es ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff, welcher bei 257—260° siedet und bei 18° das spec. Gew. 0·872 besitzt. Der Brechungsexponent $n_D = 1{\cdot}47439$ (27).

Caryophyllen, durch fractionirte Destillation aus dem Nelken- und Copaïvaöl abgeschieden, ist in reinem Zustande bislang nicht erhalten worden; es sind daher die nachfolgenden physikalischen Daten mit Vorsicht aufzunehmen (Wallach): Siedep. etwa 250—260°, das spec. Gew. bei 15° = 0·9085, der Brechungsexponent $n_D = 1{\cdot}50094$. Das Caryophyllen, welches in eisessigsaurer Lösung durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in einen Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ übergeführt wird, liefert durch direkte Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren nur flüssige Additionsprodukte (27, 12, 13).

Das Nitrosochlorid, $C_{15}H_{24}\cdot NOCl$, in der üblichen Weise erhalten, ist ein weisses, schwer lösliches, bei 161—163° unter Schwärzung sich zersetzendes Pulver, welches sich mit Piperidin zu einem Nitrolamin umsetzt (27).

Caryophyllenhydrat, $C_{15}H_{25}(OH)$ (27).

Darstellung. Man erwärmt 25 Grm. Caryophyllen (Fraction 250—260°) mit einem Gemisch von 1000 Grm. Eisessig, 20 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 40 Grm. Wasser 12 Stunden bei Wasserbadtemperatur. Nachdem aus der dunkelgefärbten Reactionsflüssigkeit durch Wasserdampf zunächst Essigsäure und ein ätherisch riechendes, dünnflüssiges Oel abgetrieben sind, geht bei weiterer Destillation ein Oel über, welches viel schwerer flüchtig ist und beim Abkühlen nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Von den öligen Beimengungen durch Aufstreichen auf Thonteller getrennt, wird es weiter durch Destillation und nachherige Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Das Caryophyllenhydrat sublimirt beim Erhitzen in schönen, glänzenden Nadeln oder scheidet sich bei sehr langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten hexagonal-rhombisch-hemiedrischen Krystallen ab, welche bei 94—96° schmelzen und ohne jede merkliche Zersetzung bei 287 bis 289° sieden; das an sich fast geruchlose Präparat verbreitet beim Erhitzen einen schwachen, an Tannennadeln erinnernden Geruch und geht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid etc. bezw. von Phosphorsäureanhydrid in die entsprechenden Halogenverbindungen bezw. in Cloven über; es ist ein einatomiger Alkohol, der von allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht aufgenommen wird.

Caryophyllenchlorid, $C_{15}H_{25}Cl$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Caryophyllenhydrat erhalten, scheidet sich aus Essigester oder Ligroïn in gut ausgebildeten Krystallen ab, welche in heissem Alkohol leicht, in kaltem

Digitized by Google

schwerer löslich sind; es schmilzt bei 63° und siedet bei 293—294° ohne Zersetzung (27).

Caryophyllenbromid, $C_{15}H_{25}Br$, aus dem Hydrat und Phosphortribromid erhalten, bildet rhombische, bei 61—62° schmelzende Krystalle (aus Alkohol) (27).

Caryophyllenjodid, $C_{15}H_{25}J$, wie das Bromid erhalten, krystallisirt in langen, weissen Nadeln oder rhombischen Prismen, welche bei 61° schmelzen und bei höherem Erhitzen Zersetzung erleiden. Durch Einwirkung von Natrium wird es in Dihydrodicaryophyllen (s. pag. 521) übergeführt (27).

Der Salpetersäureester, $C_{15}H_{25}O \cdot NO_2$, entsteht, wenn man rauchende Salpetersäure in eine übersättigte, alkoholische Caryophyllenhydratlösung tropfenweise und unter Umschütteln und guter Kühlung einfliessen lässt. Das Reactionsprodukt krystallisirt nach mehrstündigem Stehen aus.

Der Ester bildet rhombische Prismen, welche bei 96° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol löslich sind; er ist sehr beständig und erleidet erst durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali Zersetzung (27).

3. Cloven, durch viertelstündiges Erhitzen des Caryophyllenhydrats mit überschüssigem Phosphorsäureanhydrid bis nahe zum Siedepunkt des genannten Alkohols erhalten, siedet nach der Rectification bei 261—263° und besitzt bei 18° das spec. Gew. 0·930; der Brechungsexponent n_D ist $= 1{\cdot}50066$ bei 18°. Da dieses Sesquiterpen durch Hydratation leicht in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird, so glaubt WALLACH, dass hier ein neues Isomeres des Caryophyllens vorliegt, für welches er den Namen Cloven (der englischen Bezeichnung des *Oleum Caryophyllarum* »*Clove oil*« nachgebildet) vorschlägt (27).

4. Patschoulen entsteht aus dem entsprechenden Campher durch Kochen mit verdünnten Säuren und besitzt einen eigenthümlichen Cederngeruch; es ist bislang nicht gelungen, dieses Terpen durch Hydratation in Patschoulicampher zurück zu verwandeln (27).

Patschoulialkohol, $C_{15}H_{26}O$, welchen Namen WALLACH für die nicht geeignete Bezeichnung »Patschoulicampher« gewählt hat, ist bereits Band II, pag. 459 abgehandelt.

Nicht näher charakterisirte und untersuchte Sesquiterpene sind aus dem Cedern- (5), Sedum (9) *(Sedum pallustre)*, Santel- (10) *(Santalum album)*, Lavendel- (11) *(Lavendula officinalis)*, Rosenholz- (12) *(Convolvulus scoparius)*, Eberwurzel- (14) *(Carlina acaulis)*, Hanf- (18) *(Cannabis sativa* und *indica)*, Latschen- (19) *(Pinus pumilio)*, Knoblauch- (20) *(Allium sativum)*, Lorbeer- (21) *(Laurus nobilis)*, Piment- (22) *(Myrtus pimenta*, L.), Salvei-Oel (23) *(Salvia officinalis)* (vergl. auch den Artikel »Oele, ätherische«, Handwörterbuch, Bd. VIII, pag. 280) etc. und neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Kautschuk (24) erhalten.

Nach der Arbeit von WALLACH (8) zu urtheilen, wird eine grosse Anzahl der aus den oben genannten Ausgangsmaterialien gewonnenen Kohlenwasserstoffe (12, 13), sich mit dem schon beschriebenen Sesquiterpen identisch erweisen.

Trivalerylen, auch Valerylen, durch Schütteln mit Vitriolöl oder durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 250—260° erhalten, ist eine gelbe, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, welche bei 240—250° bezw. 265—275° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0·862 besitzt (25, 26).

Digitized by Google

B. Diterpene,*) $C_{20}H_{32}$,

sind zwar verschiedene bekannt; ihre Characterisirung lässt aber noch viel zu wünschen übrig.

Colophen entsteht aus Terpentinöl durch Behandeln mit Vitriolöl (1), aus Terpentinöl oder Terpin durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd (2), aus Terpentinöl durch Erhitzen mit Benzoësäure (3) sowie bei der Destillation von Colophonium (4); es ist ein hellgelbes, klebriges Oel, welches bei 318—320° (corr.) siedet (5, 6). Dieses Diterpen giebt mit Salzsäuregas eine lockere Verbindung, welche durch Kreide wieder in ihre Componenten zerlegt wird.

Dicinen, neben Dipenten durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Wurmsamenöl erhalten, ist ein gelbliches, schwach blau fluorescirendes, klares Oel, welches bei 328—333° siedet (7).

Metaterebenten, $C_{20}H_{32}$(?), durch Erhitzen von Terpentinöl auf 300° erhalten, ist ein gelbes, zähflüssiges Oel, welches unzersetzt über 360° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·913° besitzt; es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab, verharzt beim Stehen an der Luft und absorbirt Salzsäuregas (8).

Das auf die gleiche Weise aus dem rechtsdrehenden Terpentinöl dargestellte Metaaustralen siedet bei 360° und hat das spec. Gew. 0·91 (8).

Camphotereben, durch Destillation des Reactionsproduktes von Ammoniak auf Camphersäurechlorid mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, ist ein gelbliches Oel, welches bei 260—280° siedet und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist (9).

Diterpilen, durch längeres Stehen von »Citren« (aus Citronenöl) mit krystallisirbarer Ameisensäure oder durch 12stündiges Erhitzen von französischem Terpentinöl mit dem gleichen Reagenz auf 100° erhalten, ist ein zähflüssiges, lichtgelbes Oel von Copaïvabalsam-ähnlichem Geruch, welches unter 40 Millim. Druck bei 212—215° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9404 besitzt; es ist optisch inaktiv und verharzt beim Stehen an der Luft. Mit Salzsäuregas entsteht eine teigartige Verbindung, $C_{20}H_{32}\cdot HCl$ (10, 11).

Paracajeputen, neben Pinen und Limonen durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Cajeputöl erhalten, ist eine klebrige, citronengelbe, blau fluorescirende Masse, welche bei 310—316° siedet und sich in Aether, aber nicht in Alkohol und Terpentinöl löst (12).

Diterpen, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid bezw. durch Erwärmen von Terpinhydrat mit conc. Jodwasserstoffsäure erhalten, ist ein dickflüssiges, fluorescirendes Oel, welches bei 320—325° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9535 besitzt; es addirt Chlor- und Bromwasserstoffsäure, ohne jedoch krystallinische Verbindungen zu liefern; durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure entsteht ein amorphes, gelbes Nitroprodukt; (identisch mit Colophen?) (13).

---

*) 1) DEVILLE, Ann. Chem 37, pag. 192. 2) DEVILLE, Ann. Chem. 71, pag. 350. 3) BOUCHARDAT u. LAFONT, Compt. rend. 113, pag. 551; Ber. 1891, Ref., pag. 904. 4) DEVILLE, Ann. Chem. 37, pag. 193. 5) RIBAN, Ann. chim. et phys. (5) 6. pag. 40. 6) ARMSTRONG u TILDEN, Ber. 1879, pag. 1755. 7) HELL u. STÜRCKE, Ber. 1884, pag. 1973. 8) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 39, pag. 19. 9) BALLO, Ann. Chem. 197, pag. 326. 10) LAFONT, Compt. rend. 106, pag. 140; Ber. 1888, Ref. pag. 138. 11) LAFONT, Bull. soc. chim. 49, pag. 17; Ber. 1888, Ref., pag. 605, vergl. BOUCHARDAT u. LAFONT, Compt. rend. 107, pag. 916; Ber. 1889, Ref., pag. 9. 12) SCHMIDT, Jahresber. 1860, pag. 481. 13) BERKENHEIM, Ber. 1892, pag. 686.

Digitized by Google

C. Triterpene,*) $C_{30}H_{48}$.

α-Rechts-Amyrilen, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) auf eine Lösung von Amyrin in Petroläther erhalten, krystallisirt aus Aether in wunderschönen, dicken, kurzen, rhombischen Prismen (bisweilen auch in sphenoïdischen Formen), welche bei 134—135° schmelzen und bei hoher Temperatur unter Zersetzung sieden; es ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Ligroïn und Benzol leicht löslich. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 109·48° (1).

α-Links-Amyrilen, durch Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentoxyd auf eine Lösung von α-Amyrin in Benzol erhalten, scheidet sich aus Ligroïn oder Benzol in prismatischen Krystallen ab, welche bei 193—194° schmelzen und in Aether schwer, in heissem Ligroïn oder Benzol leichter löslich sind; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt — 104·9° (1).

α-Amyrin, $C_{30}H_{49}(OH)$, findet sich neben der β-Verbindung und anderen harzartigen Körpern im Elemiharz (1).

Darstellung. Der in kaltem Alkohol schwer lösliche und daraus in Nadeln krystallisirende Theil des Elemiharzes wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt. Dieses Gemenge des α- und β-Acetylamyrins lässt sich durch langsames Umkrystallisiren aus nicht zu concentrirten Ligroinlösungen trennen.

Man erhält auf diese Weise Blätter vom Schmp. 220° und Prismen vom Schmp. 235°, welche bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die freien Amyrine geben.

Das α-Amyrin ist wahrscheinlich ein secundärer Alkohol, welcher mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid Ester bildet und bei der Oxydation mit Chromsäure in ein Keton übergeht. Es bildet lange, seideglänzende, biegsame, feine Nadeln, die sich in Benzol, Aether, Eisessig und heissem Alkohol ziemlich leicht lösen und bei 181—181·5° schmelzen; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 91·59° (1, 2).

Das α-Amyrinacetat, $C_{30}H_{49}OC_2H_3O$, bildet grosse, spaltbare Tafeln, welche bei 221° schmelzen; es ist in Alkohol, Aether und Aceton sehr schwer, in Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leichter löslich; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 77°. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Oxyamyrinacetat, $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$, durch Einwirkung von Brom entsteht α-Bromamyrinacetat (1, 2).

Das α-Bromamyrinacetat, $C_{30}H_{48}BrC_2H_3O_2$, scheidet sich aus Benzol in sechsseitigen Tafeln oder glatten Prismen ab, die Krystallbenzol enthalten und an der Luft verwittern; der Schmelzpunkt liegt nahe bei 268°; beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Bromamyrin (2).

Das α-Amyrinbenzoat, $C_{30}H_{49}OC_6H_5CO$, bildet lange, glatte Prismen (aus Aether-Alkohol), welche bei 192° schmelzen (1, 2).

α-Bromamyrin, $C_{30}H_{48}Br(OH)$, aus der entsprechenden Acetylverbindung (s. o.) durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, schmilzt bei 177 bis 178° und gleicht im übrigen völlig dem α-Rechtsamyrin; es ist in Aether und Benzol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in Ligroïn fast nicht löslich; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 72·8° (2).

α-Amyron, $C_{30}H_{48}O + H_2O$, durch Oxydation von in Eisessig gelöstem α-Rechtsamyrin mittelst Chromsäure erhalten, bildet grosse, tafelförmige Krystalle

*) 1) VESTERBERG, Ber. 1887, pag. 1242; Ber. 1891, pag. 3834. 2) VESTERBERG, Ber. 1890, pag. 3186. 3) MÖSSMER, Ann. chem. 119, pag. 263. 4) KACHLER, Ber. 1871, pag. 39. 5) WALLACH, Ann. 271, pag. 293. 6) HESSE, Ann. Chem. 271, pag. 216; Ber. 1892, Ref. pag. 788.

Digitized by Google

(aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig), welche in Aether, heissem Benzol und Eisessig leicht löslich sind und bei 125—130° schmelzen (1).

Das Oxim, $C_{30}H_{48}NOH$, bildet nadelförmige Krystalle, welche bei 233—234° unter Gasentwicklung schmelzen und in warmem Benzol leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind.

α-Oxyamyrin, $C_{30}H_{47}O \cdot OH + 2H_2O$, aus der entsprechenden Acetylverbindung durch Verseifen mit wasserfreiem alkoholischem Kali erhalten, scheidet sich aus Benzol auf Zusatz von Petroläther in nadelförmigen, bei 207—208° schmelzenden Krystallen ab, welche in Benzol, Aether, Alkohol leicht, in Petroläther nicht löslich sind. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der wasserfreien Substanz beträgt + 108·6° (1).

Das α-Oxyamyrinacetat, $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$, entsteht durch Kochen von α-Amyrinacetat mit Eisessig und krystallisirter Chromsäure; es krystallisirt aus Eisessig in dünnen Blättern, aus Benzol in sechsseitigen Tafeln, welche bei 278° schmelzen und in heissem Benzol leicht, in Alkohol, Aether und Ligroïn fast gar nicht löslich sind.

β-Rechtsamyrilen, aus dem β-Amyrin wie die entsprechende α-Verbindung erhalten krystallisirt aus Benzol in langen, schmalen, rhombischen Prismen vom Schmp. 175—178°. Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt 111·3° (1, 2).

β-Amyrin, $C_{30}H_{49}(OH)$, verhält sich wie die α-Verbindung (s. d.), Schmelzpunkt 193—194° (1, 2), 196° (6); das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt 94·2° (6), + 99·81° (1, 2).

Das β-Amyrinacetat, $C_{30}H_{49}O \cdot C_2H_3O$, bildet lange, prismatische Krystalle, welche bei 236° schmelzen; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 78·6°; im übrigen verhält es sich der α-Verbindung ganz analog.

Das β-Bromamyrinacetat, $C_{30}H_{48}Br \cdot C_2H_3O_2$, bildet prismatische Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 238° schmelzen.

Das Palmityl-β-amyrin, $C_{46}H_{50}O_2$, bildet farblose Krystalle vom Schmp. 75°, welche in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzin, in heissem Alkohol und Aceton leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Ammoniak und Alkalien gar nicht löslich sind; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 54·5 (6).

Das β-Amyrinbenzoat, $C_{30}H_{49} \cdot C_7H_5O_2$, krystallisirt aus Ligroïn in dünnen, quadratischen oder rectangulären Blättchen vom Schmp. 230°.

β-Bromamyrin, $C_{30}H_{48}Br(OH)$, konnte nicht krystallisirt erhalten werden (2).

β-Amyron, $C_{30}H_{48}O$, wie die α-Verbindung gewonnen, bildet warzenförmige Aggregate von kleinen Prismen, die bei 178—180° schmelzen und in Chloroform sehr leicht, in Aether und Benzol leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Ligroïn und Alkohol ziemlich schwer löslich sind (1).

Das Oxim, $C_{30}H_{48}NOH$, krystallisirt aus Benzol in dünnen, etwas lang gestreckten, zugespitzten Blättchen, welche bei 262—263° unter Gasentwicklung schmelzen und in Aether, Ligroin und Alkohol schwer oder gar nicht löslich sind.

Ein Terpen, $C_{30}H_{48}$, entsteht durch Einwirkung von Kalium auf einen Bestandtheil der blauen ätherischen Oele von Kamille und Galbanum; Siedepunkt 255° (3, 4).

Dihydrodicaryophyllen, $C_{30}H_{50}$, aus dem Caryophyllenjodid, $C_{15}H_{25}J$, in ätherischer Lösung durch langandauernde Einwirkung von Natrium bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, ist eine spröde, durchsichtige, glasartige Masse, welche unter 13 Millim. Druck bei 225—230° siedet und sich in Aether leicht, in Alkohol und Eisessig fast gar nicht löst; es scheidet sich aus der mit etwas

Digitized by Google

Alkohol versetzten ätherischen Lösung in kleinen, deutlich krystallinischen Wärzchen ab, welche keinen scharfen Schmelzpunkt (120—135°) zeigen (5).

D. Tetraterpene, $C_{40}H_{64}$.

Tetraterebenten entsteht neben Colophen, wenn französisches Terpentinöl unter Vermeidung einer Erwärmung über 50° mit Antimonchlorid geschüttelt wird; es ist eine durchsichtige, amorphe Masse von muschligem Bruche, welche sich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn, Terpentinöl, aber nicht in Alkohol löst. Dieses Polyterpen besitzt das spec. Gew. 0·977 und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab; es schmilzt oberhalb 100° und verflüssigt sich noch nicht bei 250°. Bei der Destillation zerfällt es in β-Isoterebenten (l-Limonen?) und in Colophen (Riban, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 42, 46 und 47).

Das Hydrochlorid, $C_{40}H_{64}\cdot HCl$, wird durch Ueberleiten von gasförmiger Salzsäure über gepulvertes Tetraterebenten erhalten.

Das Dihydrochlorid, $C_{40}H_{64}\cdot 2HCl$, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine abgekühlte, ätherische Tetraterebentenlösung erhalten, ist eine feste, amorphe Masse.

Das Dihydrobromid, $C_{40}H_{64}\cdot 2HBr$, ist amorph. Dürkopf.

Tetraphenylverbindungen.*) Bei den Tetraphenylderivaten sind sämmtliche Verbindungen beschrieben, welche das Radikal Phenyl, C_6H_5, viermal in Kohlenstoffbindung enthalten.

Tetraphenyläthan, $C_{26}H_{22}$. $(C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2$ [oder $(C_6H_5)_3C-CH_2C_6H_5$].

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Linnemann (1) erhalten bei wiederholter Destillation eines Gemenges von Bernsteinsäure und Benzhydrol, indessen von diesem Forscher als $C_{13}H_{10}$ angesehen. Im Jahre 1873 stellte Städel (2) denselben Körper durch Reduction des Benzophenons mittelst Zinkstaub dar. Zwei Jahre später zeigte Gräbe (3) seine Bildung beim 6—8stündigen Erhitzen des Benzpinakons, $(C_6H_5)_2C(OH)-C(OH)(C_6H_5)_2$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Knecht (4) bestimmte die Dampfdichte dieses Tetraphenyläthans, wobei er Werthe für die Formel $C_{26}H_{22}$ fand.

Dann fand Zagoumeny (5) eine beinahe quantitative Darstellung für das Tetraphenyläthan durch Einwirkung von Zink auf eine kochende Lösung von Diphenylcarbinol in Eisessig, die mit concentrirter Salzsäure versetzt war.

Thörner und Zincke (6) gelangten durch Reduction des β-Benzpinakolins mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure zu demselben Körper, den sie nach seiner Bildung aus β-Benzpinakolin, $(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot C_6H_5$, als unsymmetrisches Tetraphenyläthan: $(C_6H_5)_3C-CH_2-C_6H_5$, ansprachen. Engler (7) legt im Gegensatz zu diesen Forschern dem Tetraphenylaethan eine symmetrische Struktur bei, $(C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2$, auf Grund einer von ihm gefundenen Synthese für das-

*) 1) Linnemann, Ann. 133, pag. 24. 2) Städel, Ber. 6, pag. 1401. 3) Gräbe, Ber. 8, pag. 1054. 4) Knecht, Ann. 202, pag. 36. 5) Zagoumeny, Ber. 9, pag. 277; Ann. 184, pag. 176; Chem. Centrbl. 1881, pag. 151. 6) Thörner u. Zincke, Ber. 11, pag. 67. 7) Engler, Ber. 11, pag. 926. 8) Friedel u. Balsohn, Bull. soc. chim. 33, pag. 338. 9) Anschütz, Ann. 235, pag. 196 u. 221; Ann. 235, pag. 212 u. 222. 10) Baeyer, Ann. 202, pag. 133. 11) Schoop, Ber. 13, pag. 2196. 12) Thörner, Ann. 189, pag. 118. 13) Behr, Ber. 3, pag. 752; 5, pag. 277. 14) Städel, Ber. 6, pag. 1401; 9, pag. 562. 15) Linnemann, Ann. 133, pag. 6. 16) Engler u. Bethge, Ber. 7, pag. 1125. 17) Schwarz, Ber. 14, pag. 1526. 18) V. Meyer u. K. Auwers, Ber. 22, pag. 1227. 19) Neure, Ann. 250, pag. 143. 20) Anschütz u. Romig, Ann. 233, pag. 349. 21) Wolf, Ber. 14, pag. 2031.

Digitized by Google

selbe aus Diphenylchlormethan, $(C_6H_5)_2CHCl$. Derselbe giebt auch eine zur Darstellung des Tetraphenyläthans geeignete Methode (7) an, welche in mehrstündigem Kochen des pinakonartigen Sulfids des Benzophenons, $(C_6H_5)_2CHS - SHC(C_6H_5)_2$, mit einem Ueberschuss von molekularem Kupfer besteht; unter Abscheidung von Schwefelkupfer wandelt sich die Masse in Tetraphenyläthan um. Durch Reduction des Tetraphenyläthylens mittelst Natriums und Wasser unter Toluol erhielten FRIEDEL und BALSOHN (8) ebenfalls das Tetraphenyläthan. Zur Constitutionserkenntniss des Tetraphenyläthans führte ANSCHÜTZ (9) im Jahre 1886 eine grössere Experimentalarbeit aus, in deren Verlauf er fünf neue Darstellungsmethoden für das Tetraphenyläthan fand:

1. Durch vierstündiges Erwärmen auf 50—60° von Acetylidentetrabromid, $CBr_3 - CH_2Br$, mit der 5—7 fachen Menge Benzol und der doppelten Menge Aluminiumchlorid.

2. Durch Erhitzen von Acetylentetrabromid, $CHBr_2 - CHBr_2$, Benzol und Aluminiumchlorid.

3. Durch Erhitzen von β-Bromstyroldibromid, $C_6H_5CHBr - CHBr_2$, in einer Lösung von Benzol und Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Aluminium.

4. Stilbenbromid, $C_6H_5CBr = CBrC_6H_5$ (7·5 Grm.) wird in einer Mischung von 450 Grm. Benzol und 300 Grm. Schwefelkohlenstoff gelöst und der warmen, aber nicht siedenden Lösung nach und nach 5 Grm. Aluminiumchlorid zugesetzt. Dann wird die Flüssigkeit ½ Stunde zum Sieden erhitzt, noch 2·5 Grm. Aluminiumchlorid hinzugefügt und eine Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reactionsflüssigkeit mit Zurücklassung des ungelösten Rückstandes in Wasser gegossen, filtrirt und destillirt. Das Tetraphenyläthan bleibt in lichtgefärbten Krystallkrusten zurück und wird aus Benzol gereinigt. (Ausbeute fast quantitativ.)

5. Tolandibromid, $C_6H_5CBr = CBrC_6H_5$, wird wie vorhergehend behandelt.

Diese fünf Darstellungsmethoden des Tetraphenyläthans liefern ein unter einander in jeder Beziehung identisches Produkt, welches mit dem nach den früheren Methoden dargestellten Tetraphenyläthan vollkommen übereinstimmt. Das Krystallsystem ist monosymmetrisch. Die Krystalle sind dünn tafelartig nach der Symmetrieebene, häufig gestreckt nach der Diagonale. Bei allen Krystallen wurden Symmetrieebene, Basis und Prisma beobachtet. Die Krystallmessungen ergaben genau übereinstimmende Resultate. (9).

Von den beiden der Theorie nach möglichen isomeren Tetraphenyläthanen ist bis jetzt also nur eins bekannt und dieses muss die symmetrische Form besitzen, da 1. seine Bildung aus Tetraphenyläthylen unbedingt beweisend dafür ist

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C \\ \| \\ (C_6H_5)_2C\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}(C_6H_5)_2CH \\ | \\ (C_6H_5)_2CH\end{matrix}$$

und 2. die Menge Benzophenon, die bei der Oxydation mit Kalbiumdichromat und Schwefelsäure daraus entsteht (und die doppelt so gross als bei der asymmetrischen Form sein muss), auch dafür spricht.

Eigenschaften: Spec. Gew. 1·182. Schmp. 209°; sublimationsfähig. 1 Thei löst sich in 128 Theilen kochenden 95 procentigen Alkohols, in 21 Theilen kochender Essigsäure, in 7 Theilen kochenden Benzols. Aus dem letzteren Krystallisationsmittel krystallisirt es mit einem Molekül Benzol in monoklinen Tafeln, die an der Luft verwittern. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in Aether nur wenig.

Digitized by Google

Tetraphenyläthantetrasulfosäure, $C_{26}H_{18}(SO_3H)_4$, entsteht durch Erhitzen des Tetraphenyläthans mit der achtfachen Menge englischer Schwefelsäure auf dem Sandbad (7). Das krystallinische Bariumsalz ist in Wasser leicht löslich. Aus dem Bariumsalz kann die freie Sulfosäure durch Schwefelsäurezusatz leicht abgeschieden werden. Sie ist in Wasser löslich, wenig in Aether und Chloroform. Aus Alkohol scheidet sie sich im Vacuum als prachtvoll krystallinische Masse ab. Durch Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali entsteht ein Phenol, das

Tetraoxytetraphenyläthan, $C_{26}H_{18}(OH)_4$, welches beim Versetzen der Schmelze mit Wasser in braunen Flocken ausfällt, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, schuppenförmigen Blättchen vom Schmp. 248° erhalten werden, in Alkohol und Aether leicht sind, in Wasser gar nicht löslich sind (7).

Tetranitrotetraphenyläthan, $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$, entsteht durch Nitriren des Tetraphenyläthans in der Kälte. Krystallisirt aus Anilin in kleinen Nädelchen. Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus ein Amidoprodukt, das mit Salzsäure ein hygroskopisches Salz ergiebt. Mit Chlorzinn bildet es eine gut krystallisirte Doppelverbindung (7).

Tetraphenoläthan, $(C_6H_4OH)_2CH\cdot CH(C_6H_4OH)_2$ (10). Nach tagelangem Stehenlassen einer wässrigen Dioxybenzophenonlösung mit Natriumamalgam lässt sich durch Säurezusatz ein harzartiger Körper abscheiden, der sich in Kalilauge mit blauer Farbe löst und wahrscheinlich das Dioxybenzhydrol ist:

$$2(C_6H_4OH)_2CO + 4H = (C_6H_4OH)_2CHOHCHOH(C_6H_4OH)_2,$$

das aber sofort Wasser abspaltet:

$$(C_6H_4OH)_2CHOHCHOH(C_6H_4OH)_2 = (C_6H_4OH)_2C:C(C_6H_4OH)_2 + 2H_2O.$$

Diese letztere Verbindung geht bei der Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub in das Tetraphenoläthan über, das durch Säurezusatz ausgefällt wird und einen harzigen Körper vorstellt, der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das krystallisirte

Tetraphenoläthantetracetat, $C_{34}H_{30}O_8$, übergeführt wird.

$$\begin{array}{l} HC\begin{smallmatrix} C_6H_4OC_2H_3O \\ C_6H_4OC_2H_3O \end{smallmatrix} \\ \;| \\ HC\begin{smallmatrix} C_6H_4OC_2H_3O \\ C_6H_4OC_2H_3O \end{smallmatrix} \end{array}.$$

Es krystallisirt in hantelförmigen Krystallen, verkohlt beim Erhitzen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hochrother Farbe auf. In Wasser ist es unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich.

Octomethyltetramidotetraphenyläthan, $C_{34}H_{42}N_4$, wird dargestellt durch Erhitzen von Dimethylanilin und Acetylentetrabromid (11):

$$\begin{array}{l} CHBr_2 \\ \;| \\ CHBr_2 \end{array} + 4C_6H_5N(CH_3)_2 = 4HBr + \begin{array}{l} HC\begin{smallmatrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \\ \;| \\ HC\begin{smallmatrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \end{array}.$$

Krystallisirt aus Alkohol in säulenförmigen Krystallen, die bei 90° schmelzen, über 300° sieden. In der Wärme löst es sich leicht in Alkohol, Benzol, weniger leicht in Ligroïn; unlöslich ist es in Wasser. Bei der Oxydation durch Eisenchlorid oder Chromsäure bildet sich Chinon.

Das Platindoppelsalz, $C_{34}H_{42}N_4 + 4HCl + 2PtCl_4$, fällt aus der wässrigen Lösung beim Versetzen mit Platinchlorid.

Die Pikrinsäureverbindung, $C_{34}H_{42}N_4 + C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich beim Vermischen der betreffenden ätherischen Lösungen ab. Leicht löslich in Wasser.

Digitized by Google

Diphenylditoluyläthan (12), $C_{28}H_{26}$, $(CH_3C_6H_4)C_6H_5CH - CHC_6H_5(C_6H_4CH_3)$, entsteht durch Erhitzen des β-Pinakolins (erhalten durch Reduction des Paratolylphenylketons mit Zink und Salzsäure) mit Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor auf 260°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Toluol, unlöslich in Wasser. Krystallisirt triklin. Schmelzpunkt 213—213·5°.

Tetraphenyläthylen, $C_{26}H_{20}$, $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$. Benzophenonchlorid wird mit der gleichen Menge molekularen Silbers versetzt und nach Beendigung der dabei entstandenen Wärmereaction auf dem Paraffinbad weiter erhitzt, das Tetraphenyläthylen abdestillirt und umkrystallisirt (9, 13),

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + 4Ag = 4AgCl + C_2(C_6H_5)_4.$$

bildet sich durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzophenon (14).

Diphenylmonochlormethan, $(C_6H_5)_2CHCl$ [dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenes Benzhydrol, $C_6H_5C{}^{H}_{OH}C_6H_5$ (15)], spaltet sich beim Erhitzen in Salzsäure und Tetraphenyläthylen (16).

Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Diphenylmethandarstellung aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid (17). $2CHCl_3 + 4C_6H_6 = 6HCl + C_{26}H_{20}$.

Krystallisirt aus Benzol in spiessigen Krystallen (ohne Krystallbenzol; Unterschied vom Tetraphenyläthan) im triklinen System (9). Schmp. 221° (13, 14), 204? (17). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in kochendem Benzol. Bildet bei der Reduction mit Natriumalkoholat in essigsaurer Lösung Tetraphenyläthan (9). Durch gemässigte Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht das

Tetraphenyläthylenoxyd (α-Benzpinakolin), $C_2(C_6H_5)_4O$. Schmilzt bei 193°, sublimirt bei hoher Temperatur, krystallisirt aus den Lösungen in Eisessig und Benzol. Durch stärkere Einwirkung von Chromsäure geht es in Benzophenon über (13).

Tetraphenyläthylentetrasulfosäure, $C_2(C_6H_4SO_3H)_4$, bildet sich durch Erhitzen des Tetraphenylaethylens mit concentrirter Schwefelsäure. Die Salze krystallisiren nicht (13). Trägt man das rohe Bariumsalz in die Kalischmelze ein, so fällt durch Salzsäurezusatz das

Tetraoxytetraphenyläthylen, $C_2(C_6H_4OH)_4$ aus, das in dünnen Blättchen krystallisirt und oberhalb 300° unter theilweiser Sublimation schmilzt. Durch Oxydation mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung geht es in einen gefärbten, wahrscheinlich chinonartigen Körper über:

$$C_2\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{cases}\!\!\!>O \\ C_6H_4OH ,$$

der sich in grünen, metallglänzenden Krystallen abscheidet, in Alkalien mit intensiv blaugrüner Farbe löslich ist und durch Säuren als rother Niederschlag daraus gefällt wird (13).

Tetratolyläthylen, $C_{30}H_{28}$, $(CH_3C_6H_4)_2C:C(C_6H_4CH_3)_2$ (17). Aus Toluol, Chloroform und Aluminiumchlorid,

$$2CHCl_3 + 4C_7H_8 = 6HCl + C_{30}H_{28}.$$

Gelbe Krystallblättchen. Schmp. 215°, beginnt indes schon bei ca. 180—200° zu sublimiren. Bildet mit Salpetersäure ein Nitroprodukt.

Digitized by Google

Tetraxylyläthylen, $C_{34}H_{36}$, $(C_2H_5C_6H_4)_2C:C(C_6H_4C_2H_5)_2$ (17). Aus Xylol, Chloroform und Aluminiumchlorid,

$$2CHCl_3 + 4C_8H_{10} = 6HCl + C_{34}H_{36}.$$

Krystallisirt in gelben Blättchen, schmilzt bei 244—245°. Etwas schwerer in Benzol löslich, wie das Tetratolyläthylen.

Tetraphenyläthylencyanid. Tetraphenylbernsteinsäurenitril.

$$C_{28}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2\underset{CN}{C} - \underset{CN}{C}(C_6H_5)_2 \; (18).$$

Zu Natrium (1 Theil) in absolutem Alkohol wird Diphenylacetonitril (1 Theil) und Jod (1 Theil) in ätherischer Lösung allmählich zugefügt. Dann wird mit Wasser versetzt und das darin unlösliche Tetraphenyläthylencyanid durch Waschen mit heissem Alkohol gereinigt.

$$2(C_6H_5)_2CHCN + 2J = 2HJ + (C_6H_5)_2\underset{CN}{C} - \underset{CN}{C}(C_6H_5)_2.$$

Es hat sich identisch gezeigt mit der von Neure (19) als »polymeres Diphenylacetonitril« beschriebenen Substanz, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylacetonitril entsteht. Ebenso identificirt es sich mit dem »Isodiphenylacetonitril«, das ebenfalls als polymeres Diphenylacetonitril anzusehen ist, und welches Anschütz und Romig (20) bei der Reduction des Dinitrils des unsymmetrischen Diphenyläthans als Nebenprodukt erhalten haben.

Der Schmelzpunkt variirt mit der Schnelligkeit des Erhitzens von 180—230°. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Benzol.

Dibenzyldiphenyl, $C_{26}H_{22}$, $\begin{matrix} C_6H_4CH_2C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4CH_2C_6H_5 \end{matrix}$ (21). Dibenzoyldiphenyl, $C_{12}H_8(C_6H_5CO)_2$ (erhalten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Diphenyl und Benzoylchlorid), liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160—180° quantitativ Dibenzyldiphenyl. Schmelzpunkt 113°. Krystallisirt gut aus Alkohol.

Pinakone, s. Band 9, pag. 244. Wolffenstein.

Tetrazole und Tetrazotsäuren*). Das Tetrazol, die Stammsubstanz einer vorläufig nur wenige Repräsentanten aufweisenden Körperklasse, besteht seiner Constitution nach aus einem fünfgliedrigen Ringe, welcher von vier unter einander verbundenen Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom gebildet wird.

---

*) 1) Lossen, Ann. 263, pag. 79. 2) Thiele, Ann. 270, pag. 14. 3) Bladin, Ber. 1892, pag. 1413, Anm.; Ber. 1886, pag. 2604. 4) Bladin, Ber. 1892, pag. 1411. 5) Bladin, Ber. 1885, pag. 2911. 6) Bladin, Ber. 1885, pag. 1549. 7) Bladin, Ber. 1889, pag. 1755. 8) Bladin, Ber. 1883, pag. 2908. 9) Bladin, Ber. 1885, pag. 2909. 10) Bladin, Ber 1885, pag. 2910. 11) Bladin, Ber. 1892, pag. 1411. 12) Bladin, Ber. 1892, pag. 1412. 13) Thiele, Ann. 270, pag. 14 u. 54. 14) Thiele, Ann. 270, pag. 57. 15) Thiele, Ann. 270, pag. 59. 16) Thiele, Ann. 270, pag. 61. 17) Lossen, Ann. 263, pag. 96 u. 101. 18) Lossen, Ann. 263, pag. 105. 19) Lossen, Ann. 263, pag. 73; Lossen u. Mierau, Ber. 1888, pag. 1250. 20) Lossen, Ann. 265, pag. 170. 21) Lossen, Ann. 263, pag. 81. 22) Lossen, Ann. 263, pag. 86; Ber. 1888, pag. 1253. 23) Lossen, Ann. 263, pag. 87. 24) Lossen, Ann. 263, pag. 90. 25) Lossen, Ann. 263, pag. 92. 26) Lossen, Ann. 263, pag. 100. 27) Thiele u. Marais, Ann. 273, pag. 144. 28) Thiele u. Marais, Ann. 273, pag. 147. 29) Thiele u. Marais, Ann. 273, pag. 155. 30) Thiele u. Marais, Ann. 273, pag. 159.

Digitized by Google

Welche der theoretisch abzuleitenden Constitutionsformeln

I. $HC\begin{matrix}\diagup\!\!\!=N - N \\ \diagdown NH - N\end{matrix}$ (mit $N = N$) oder II. $HC\begin{matrix}\diagup\!\!\!=N - NH \\ \diagdown N = N\end{matrix}$

dem freien Tetrazol zukommt, ist auf Grund der bisherigen Erfahrungen noch unentschieden. Aus beiden Körpern können zwei Reihen von Substitutionsprodukten entstehen, je nachdem Wasserstoff der Imidgruppe oder der CH-Gruppe vertreten wird. Die sogenannten Tetrazotsäuren leiten sich sehr wahrscheinlich von Formel I ab und zwar dadurch, dass in der Methingruppe Substitution eingetreten ist (1, 2). Auch den übrigen Tetrazolderivaten wurde bisher von Bladin (3) dieselbe Formel zu Grunde gelegt.

Tetrazol, CH_2N_4, $HC\begin{matrix}\diagup\!\!\!=N - N \\ \diagdown NH - N\end{matrix}$, entsteht aus Amidophenyltetrazolcarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, wobei die amidirte Phenylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird; die so gebildete Tetrazolcarbonsäure geht schon beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Tetrazol über (4).

Darstellung. 7 Grm. Amidophenyltetrazolcarbonsäure werden unter Erwärmen in 56 Grm. 50 proc. Natronlauge aufgelöst und mit einer concentrirten, warmen Kaliumpermanganatlösung (ca. 35—40 Grm. Permanganat enthaltend) versetzt. Das Filtrat, durch Salpetersäure angesäuert und fast zum Sieden erwärmt, liefert mit Silbernitratlösung ein farbloses Silbersalz. Wird dieses nach dem Auswaschen durch Salzsäure zerlegt, so hinterbleibt beim Verdunsten der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung das Tetrazol als gelbliche, krystallinische Masse.

Das Tetrazol ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, schwer in Aether, Benzol und Toluol; es krystallisirt aus letzterem in glitzernden Blättchen, aus Alkohol in harten Krystallen. Schmp. 155°; es sublimirt schon vor dem Schmelzen. Es besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, sondern ist eine Säure, welche Lackmuspapier röthet und mit Metallsalzen Niederschläge giebt. Die Silber- und Kupfersalze verpuffen heftig beim Erhitzen; das Kupfersalz mit schwachem Knall.

Phenyltetrazol, $C_7H_6N_4$,

$$CH\begin{matrix}\diagup\!\!\!=N - N \\ \diagdown N - N \\ | \\ C_6H_5\end{matrix}.$$

wird durch Erhitzen von wasserfreier Phenyltetrazolcarbonsäure auf 150° erhalten, indem sich Kohlendioxyd abspaltet (5).

Es ist ein Oel von nicht unangenehmem Geruch, ist schwerer als Wasser und darin unlöslich; mit Wasserdämpfen flüchtig; in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft färbt es sich braun. Das Phenyltetrazol kann nicht unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden, sondern verpufft augenblicklich; es besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirten Säuren auf, wird aber beim Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

Das Platinsalz bildet kleine, gelbe, leicht zersetzliche Blätter.

Phenylcyantetrazol, $C_8H_5N_5$,

$$NC - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=N - N \\ \diagdown N - N \\ | \\ C_6H_5\end{matrix}.$$

Digitized by Google

Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dicyanphenylhydrazin. Als Zwischenprodukt tritt eine unbeständige Verbindung auf, wahrscheinlich eine Diazoverbindung, aus welcher sich unter Verlust eines Moleküls Wasser, indem Ringschliessung eintritt, das Phenylcyantetrazol bildet (6).

$$NC-C\begin{matrix}=NH \\ \diagdown N-NH_2 \\ | \\ C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow NC-C\begin{matrix}=NH\ \ HO\cdot N \\ \quad\quad\quad\ \ \| \\ \diagdown N \text{———} N \\ | \\ C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow NC-C\begin{matrix}=N-N \\ \quad\ \| \\ \diagdown N-N \\ | \\ C_6H_5\end{matrix}.$$

Darstellung. Eine Auflösung von Dicyanphenylhydrazin in Schwefelsäure wird unter Abkühlung mit Kaliumnitrit versetzt, wobei die ganze Lösung zu einem Brei kleiner, in trockenem Zustande leicht zersetzlicher Nadeln (Diazoverbindung?) erstarrt. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt die Krystallmasse zu einem braunen Oel, welches beim Erkalten zum grössten Theil erstarrt. Das Reactionsprodukt wird mit Aether ausgeschüttelt und nach Entfernung desselben zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt.

Das Phenylcyantetrazol bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 55·5—56°; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

Wird das Phenylcyantetrazol mit der berechneten Menge Hydroxylamin in alkoholischer Lösung erwärmt (7), so geht es über in das

Phenyltetrazenylamidoxim, $C_8H_8N_6O$,

$$\begin{matrix}HO\cdot N \\ H_2N\end{matrix}\!\!>C-C\begin{matrix}=N-N \\ \quad\ \| \\ \diagdown N-N \\ | \\ C_6H_5\end{matrix}.$$

Kleine, farblose, glänzende, bei 176—177·5° unter Zersetzung zu einem gelben Oel schmelzende Schuppen, welche schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, sowie in Alkalien und in Säuren sind. In alkoholischer Lösung entsteht mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft die Verbindung (7).

Acetylphenyltetrazenylamidoxim, $C_{10}H_{10}N_6O_2$, $C_6H_5\cdot CN_4\cdot C\begin{matrix}=NO\cdot COCH_3 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, aus dem Amidoxim und überschüssigem Essigsäureanhydrid durch Erwärmen erhalten. Kleine, feine Nädelchen, welche bei 202—203° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Indifferent; weder in Salzsäure, noch in Lauge löslich. Der Körper ist sehr beständig und kann nicht in ein Azoxim umgewandelt werden (7).

Benzoylphenyltetrazenylamidoxim, $C_{15}H_{12}N_6O_2$, $C_6H_5\cdot CN_4\cdot C\begin{matrix}=NO\cdot COC_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, entsteht aus Phenyltetrazenylamidoxim und Benzoylchlorid. Nädelchen vom Schmp. 205—206°, welche schwer oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind; der Körper verpufft beim Erhitzen; lässt sich nicht in ein Azoxim überführen (7).

Phenyltetrazolcarbonsäure, $C_8H_6N_4O_2 + H_2O$,

$$HOOC\cdot C\begin{matrix}=N-N \\ \quad\ \| \\ \diagdown N-N \\ | \\ C_6H_5\end{matrix}.$$

Entsteht beim Erwärmen von Phenylcyantetrazol mit alkoholischer Kalilauge. Das Kaliumsalz krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättern aus; durch Salzsäure wird hieraus die freie Säure abgeschieden, welche aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt (8).

Sie enthält ein Molekül Krystallwasser, welches über Schwefelsäure im Exsiccator entweicht. Schmelzpunkt der getrockneten Säure 137—138°. Sie ist

Digitized by Google

in Wasser ziemlich löslich, leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Aether. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure tritt keine Zersetzung ein.

Kaliumsalz, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot COOK$. Glänzende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen (8).

Kupfersalz, $(C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2)_2Cu + 2H_2O$, entsteht auf Zusatz einer Kupferchloridlösung zu der in Wasser gelösten Säure. Kleine, rhombische Tafeln von blaugrüner Farbe, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Verpufft beim Erhitzen.

Silbersalz, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2Ag$. Farbloses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser ausserordentlich schwer löslich ist. Im Sonnenlicht tritt Zersetzung ein. Verpufft beim Erhitzen.

Bleisalz, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Barium-, Calcium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich.

Phenyltetrazolcarbonsäuremethylester, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot COOCH_3$. Entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung der Säure. Lange, silberglänzende, in Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Blättchen vom Schmp. 116° (9).

Phenyltetrazolcarbonsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot COOC_2H_5$. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen, die bei 73·5—74° schmelzen.

Phenyltetrazolcarbonamid, $C_8H_7N_5O$,

$$H_2N \cdot OC \cdot C \begin{matrix} \nearrow N - N \\ \qquad \| \\ \searrow N - N \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} .$$

Bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylcyantetrazol. Kleine, farblose Prismen oder Blättchen vom Schmp. 167·5—168·5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Durch Kochen mit Kali erfolgt Umwandlung in Phenyltetrazolcarbonsäure (10).

Nitrophenyltetrazolcarbonsäure, $C_8H_5N_5O_4$,

$$HOOC \cdot C \begin{matrix} \nearrow N - N \\ \qquad \| \\ \searrow N - N \\ | \\ NO_2 \cdot C_6H_4 \end{matrix} .$$

10 Grm. Phenyltetrazolcarbonsäure werden mit 100 Grm. rauchender Salpetersäure gekocht; wird die Lösung in Schneewasser gegossen, so scheidet sich die Nitrosäure als weisser, amorpher Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet sie entweder farblose, blättrige Krystalle, welche ein Molekül Essigsäure enthalten, $(C_6H_4NO_2 \cdot CN_4 \cdot CO_2H + CH_3CO_2H)$, oder farblose Nadeln mit 1 Mol. Wasser, $(C_6H_4NO_2 \cdot CN_4 \cdot CO_2H + H_2O)$.

Beide Formen schmelzen unter Zersetzung bei 175°. Entzündet, verpufft die Verbindung (11).

Amidophenyltetrazolcarbonsäure, $C_8H_7N_5O_2$,

$$HOOC - C \begin{matrix} \nearrow N - N \\ \qquad \| \\ \searrow N - N \\ | \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix} .$$

Entsteht aus Nitrophenyltetrazolcarbonsäure bei der Reduction mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure. Krystallpulver, welches unter völliger Zersetzung bei 196° schmilzt. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Tetrazolcarbonsäure, welche leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Tetrazol übergeht (12).

Digitized by Google

Amidotetrazotsäure, $CN_5H_3 + H_2O$, $H_2N \cdot C \begin{matrix} \nearrow N - N \\ \quad \| \\ \searrow NH \cdot N \end{matrix}$. Entsteht neben Stickstoffwasserstoffsäure, wenn man Diazoguanidinsalze mit verdünnten Säuren am Rückflusskühler kocht, oder reichlicher beim Behandeln mit Ammoniak. Ausschliesslich, ohne gleichzeitige Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure, wird sie durch Einwirkung von Acetaten oder Carbonaten auf Diazoguanidinsalze gewonnen (13).

Darstelluug. Die Lösung von 1 Mol. Diazoguanidinnitrat wird mit 1 Mol. festem Natriumacetat versetzt und aufgekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in Blättern aus.

Die Amidotetrazotsäure bildet glänzende, bei 199° (corr. bei 203°) schmelzende Blättchen oder grosse Prismen, welche in kaltem Wasser und Alkohol schwer, leicht in heissem Wasser, nicht in Aether löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Säure vollständig zerstört unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Blausäure. Sie besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften, indem sie sowohl mit Basen, zum Theil schon durch Kohlensäure zersetzliche, Salze liefert, als auch ein krystallisirtes Chlorhydrat zu bilden vermag (13).

Natriumsalz, $CH_2N_5Na + 3H_2O$, aus Natriumcarbonat und der Säure dargestellt; grosse, in Wasser leicht lösliche Prismen; die wässrige Lösung reagirt alkalisch. 4—5 Grm. erwiesen sich, selbst nach Einspritzung in das Blut, für Hunde als ungiftig (14).

Bariumsalz, $(CH_2N_5)_2Ba + 5H_2O$ (?). Nadeln, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Silbersalz, CH_2N_5Ag. Fällt als weisser, lichtbeständiger Niederschlag beim Vermischen einer Auflösung der Säure mit Silbernitratlösung. Aus letzterer wird das Silber ebenso vollständig abgeschieden, wie durch Chlorwasserstoffsäure. Das Salz ist selbst in warmer Salpetersäure kaum löslich; beim Erhitzen verpufft es.

Kupfersalz, grüner schleimiger Niederschlag, welcher in Essigsäure unlöslich ist.

Salzsaure Amidotetrazotsäure, $CH_3N_5 \cdot HCl + H_2O$. Amidotetrazotsäure wird von warmer, rauchender Salzsäure aufgenommen und nach dem Erkalten krystallisirt das Chorhydrat in schief abgeschnittenen Prismen aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser zerfällt das Salz in seine Componenten; ebenso verliert es beim Erwärmen auf 95—100° ausser dem Krystallwasser sämmtliche Salzsäure und es hinterbleibt reine Amidotetrazotsäure (15).

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidotetrazotsäure entsteht die Diazotetrazotsäure, welche wegen ihrer Explosivität nicht zu isoliren ist. Schon bei 0° explodirt eine einigermaassen concentrirte, wässrige Lösung mit grosser Heftigkeit. Verdünnte Lösungen des Diazokörpers zersetzen sich allmählich unter Gasentwicklung (15). Beim Kochen der Flüssigkeit zerfällt der grösste Theil desselben (94·9 %) in Cyan und Stickstoff; der Rest wird in eine stark saure, in Aceton lösliche Substanz (Oxytetrazol?) verwandelt, welche mit Silbernitrat ein in Wasser und Salpetersäure unlösliches Silbersalz, mit Kupferacetat ein grünes, unlösliches Kupfersalz giebt (27).

Während die freie Diazotetrazotsäure — welche vielleicht als ein inneres Anhydrid angesehen werden muss — unbeständig ist, sind die Salze beständig.

Diazotetrazotsaures Natrium, CN_6ONa_2,

$$Na \cdot O \cdot N = N - C \begin{matrix} \nearrow N - N \\ \quad \| \\ \searrow N - N \\ | \\ Na \end{matrix}.$$

Darstellung. 20·6 Grm. Amidotetrazotsäure werden in wenig warmem Wasser gelöst und unter Umrühren in ein Gemisch von Wasser und Eis eingetragen; gleichzeitig lässt man

Digitized by Google

die erforderliche Menge Stickstofftrioxyd, in Chloroform gelöst, hinzutropfen, bis eine Probe der Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier bläut. Die von dem Chloroform getrennte Lösung wird mit der berechneten Quantität chemisch reinen Aetznatrons versetzt, und bei einer unter 80° liegenden Temperatur im Vacuum unter Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes auf ca. 100 Cbcm. eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich zunächst ein gelbes Salz (Oxyazotetrazolnatrium) aus; das Filtrat giebt auf Zusatz von absolutem Alkohol das Natriumsalz als weissen Niederschlag (28).

Das Salz krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in weissen Nadeln. Es ist mit stark alkalischer Reaction in Wasser leicht löslich und giebt mit β-Naphtylamin einen Niederschlag von Tetrazolazo-β-Naphtylamin. Beim Erhitzen verpufft es schwach; durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Feuererscheinung zerlegt.

Oxyazotetrazolnatrium (?), $C_2N_{10}ONa_2 + 5H_2O$, vielleicht

```
          N·Na                     N
        ╱      ╲                 ╱    ╲\
       N         C — N = N — N         N
       ‖         ‖             |        |  .
       N ─────── N    Na·O — C ═══════ N
```

Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von diazotetrazotsaurem Natrium; ferner, wenn man eine ziemlich concentrirte, wässrige Lösung desselben längere Zeit am Rückflusskühler kocht, namentlich unter Einleiten von Kohlensäure. Aus Wasser krystallisirt das Salz in gelben Blättchen. Durch Schlag tritt keine Explosion ein, dagegen explodirt es beim Erhitzen mit ausserordentlicher Gewalt. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit: Chlorbarium: hellgelbe Fällung (aus Wasser umkrystallisirt: Täfelchen); Chlorcalcium, gelbe Nadeln; Silbernitrat: gelbe Fällung — löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure —; Mercuronitrat: gelben, gelatinösen Niederschlag; Kupfersulfat: grünen, schleimigen, in Mineralsäuren löslichen Niederschlag.

Die aus den Salzen freigemachte Säure ist leicht zersetzlich.

Diazotetrazotsaures Barium, kann ähnlich, wie das Natriumsalz gewonnen werden, unter Anwendung von Bariumhydrat an Stelle von Natronhydrat. In Wasser mit alkalischer Reaction leicht lösliches, gelbes Pulver; nicht analysenrein erhalten. Gleichzeitig entsteht bei der Darstellung ein Bariumsalz, $C_2N_{10}OBa + 4H_2O$ (Oxyazotetrazolbarium), welches in kaltem Wasser verhältmässig schwer löslich ist, und daraus in gelben, sehr explosiven Kryställchen krystallisirt.

Die Diazotetrazotsäure liefert als Diazokörper Azoverbindungen, welche durch Zinnchlorür entfärbt werden und die thierische Faser leicht färben.

Tetrazol-azo-dimethylanilin, $CN_4H \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Fällt als zinnoberrother Niederschlag beim Vermischen von verdünnten Lösungen der beiden Componenten. Krystallisirt aus Alkohol in pfirsichrothen Blättern, welche bei etwa 155° verpuffen. Schwer löslich in Wasser und Aether mit rothgelber Farbe; besitzt schwach basische Eigenschaften, das braungrün gefärbte Chlorhydrat wird schon durch Wasser zersetzt. Als Säure liefert es ein aus Wasser in carmoisinrothen, glänzenden Octaëdern krystallisirendes Natriumsalz (16).

Tetrazol-azo-β-Naphtylamin, $CN_4H \cdot N{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. Grünglänzendes, in absolutem Alkohol mit dunkelrother Farbe lösliches Pulver, welches von Wasser kaum aufgenommen wird. Verpufft bei ca. 184° ohne zu schmelzen. Von Natronlauge wird es leicht gelöst.

Tetrazylhydrazin, CH_4N_6,
```
                ╱N ── N
NH₂ — NH · C         ‖  .
                ╲NH — N
```
Salzsaures Tetrazylhydrazin entsteht neben Benzaldehyd aus Benzaltetrazylhydrazin beim Kochen mit Salzsäure. Die aus dem Chlorhydrat durch Natriumacetat in Freiheit gesetzte Base bildet kugelige Krystallaggregate vom Schmp. 199° (29).

Tetrazylhydrazin ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. In Benzol, Alkohol und Aether unlöslich. Durch Oxydationsmittel leicht oxydirbar. Es ist Säure und Basis zugleich; es reagirt stark sauer, löst sich leicht in

Digitized by Google

Alkalien und Ammoniak, giebt mit Silbernitrat einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat eine grüne Fällung.

Tetrazylhydrazin-bichlorhydrat, $CN_6H_4 \cdot 2HCl$. Entsteht, wenn eine wässrige Lösung der Base mit Salzsäuregas gesättigt wird. In Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 176°.

Benzaltetrazylhydrazin, $C_8H_8N_6$,
$$C_6H_5CH:N \cdot NH \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!= N - N \\ \quad\quad\; \| \\ \diagdown NH - N \end{matrix}.$$

Darstellung. 25·8 Grm. Amidotetrazotsäure werden mit 13·6 Grm. trockener Soda in Wasser gelöst und mit 17·65 Grm. Natriumnitrit versetzt; die Lösung wird in ein Gemisch von Eis und verdünnter Salzsäure eingetropft. Wird dann die ganze etwa 1 Liter betragende Flüssigkeit in eine mit Eis versetzte Lösung von 150 Grm. Zinnchlorür in 200 Cbcm. rauchender Salzsäure eingegossen, so entsteht Tetrazylhydrazin, welches nach Zusatz von Benzaldehyd als Benzaltetrazylhydrazin abgeschieden wird (29).

Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Nadeln vom Schmp. 235°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, kaum löslich in Benzol, leichter in Eisessig und Aceton, reichlich in heissem Nitrobenzol.

Benzaltetrazylhydrazin ist eine Säure, die in alkoholischer Lösung stark sauer reagirt; löst sich leicht in Ammoniak und kohlensauren Alkalien.

Natriumsalz, $C_8H_7N_6Na + 3H_2O$. Leicht lösliche Prismen; beim Kochen einer Lösung tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

Calciumsalz, $(C_8H_7N_6)_2Ca + 6H_2O$. Fällt aus der Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Chlorcalcium als weisser, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Bariumsalz, $(C_8H_7N_6)_2Ba + 6H_2O$.

Methyl-Tetrazyl-pyrazolon, $C_5H_6N_6O$,
$$\begin{matrix} & CH - CO \diagdown & & \diagup\!\!\!= N - N \\ & \| & N - C & \quad\; \| \\ CH_3 - & C - NH \diagup & & \diagdown NH - N \end{matrix}.$$

Darstellung. 10 Grm. Tetrazylhydrazin werden mit 20 Grm. Acetessigester gekocht. Nachdem die auftretende energische Reaction beendet ist, wird das Reactionsprodukt in Wasser gegossen; Ausscheidung des Pyrazolons (30).

Weisse, stark sauer reagirende Nädelchen, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Eisenchlorid giebt damit eine braunviolette Färbung, Natriumnitrit eine intensive Gelbfärbung.

Benzenyltetrazotsäure, $C_7H_6N_4$, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!= N - N \\ \quad\quad\; \| \\ \diagdown NH - N \end{matrix}$. Isomer mit dem von BLADIN dargestellten Phenyltetrazol (pag. 527).

Entsteht bei der Reduction einer 6 bis 8 proc. wässrigen Lösung von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium mit Natriumamalgam in der Kälte neben geringen Mengen Benzenyloxytetrazotsäure (17).

Die Benzenyltetrazotsäure bildet lange, bei 212—213° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, welche kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; ziemlich leicht in Alkohol und Alkohol-Aether löslich, schwierig in letzterem, ebenso in Benzol oder Petroläther. Rasch erhitzt, zersetzt sich die Säure unter Feuererscheinung. Gegen Salzsäure und Kalilauge ist sie ausserordentlich beständig; bei mehrstündigem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf 220° im zugeschmolzenen Rohr wird sie zerlegt in Anilin, Kohlendioxyd, Stickstoff und Ammoniak.

Die Benzenyltetrazotsäure ist eine starke Säure, welche Carbonate zersetzt und die stärksten Basen neutralisirt. Die Salze sind beständig.

Kaliumsalz, $C_7H_5N_4K$. Perlmutterglänzende Nadeln (18).

Bariumsalz, $(C_7H_5N_4)_2Ba + 3H_2O$. Dünne Blätter.

Digitized by Google

Silbersalz, $C_7H_5N_4Ag$. Fällt als weisser, käsiger Niederschlag auf Zusatz einer wässrig-alkoholischen Lösung der Säure zu Silbernitrat.

Die freie Säure fällt Kupfersulfat, Mercuro- und Mercurinitrat; das Kaliumsalz derselben Quecksilberchlorid (weiss), Kobaltnitrat (hellroth), Eisenchlorid (gelbbraun), Bleinitrat (weiss).

Aethylester, $C_7H_5N_4 \cdot C_2H_5$, erhalten durch Auflösen der Säure in alkoholischem Kaliumäthylat und Erhitzen mit Jodäthyl am Rückflusskühler. Dickes, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Oel, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist.

Dioxytetrazotsäuren.

Dioxytetrazotsäuren (19) nennt LOSSEN Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$R \cdot CN_4O_2H.$$

In ihnen sind die vier Stickstoffatome des Moleküls mit dem Kohlenstoffatom nicht ringförmig wie in den Tetrazotsäuren verbunden, sondern die Dioxytetrazotsäuren leiten sich wahrscheinlich von der Formel

$$R \cdot C \begin{matrix} \nearrow N - NO \\ \searrow N = NOH \end{matrix}$$

ab. Durch Reduction mit Natriumamalgam gehen sie in Oxytetrazotsäuren und Tetrazotsäuren über.

Ihre Darstellung in freiem Zustand ist noch nicht gelungen; sobald sie aus den Salzen freigemacht werden, zerfallen sie in das entsprechende Nitril, Stickstoff und Stickoxyd.

Die Salze zeigen die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaction; die trockenen Metallsalze sind gefährliche, äusserst explosive Körper.

Dioxytetrazotsäuren entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf nicht substituirte Amidine von der Formel (20):

$$R \cdot C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix} .$$

Benzenyldioxytetrazotsäure, $C_7H_6N_4O_2$, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N - NO \\ \searrow N = N \cdot OH \end{matrix}$. Die freie Säure ist unbekannt.

Benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin, $C_7H_6N_4O_2 \cdot C_7H_8N_2$. Scheidet sich beim Ansäuern einer wässrigen Lösung von neutralem, salpetrigsaurem Benzenylamidin in feinen Krystallblättchen aus (21).

Darstellung. 20 Grm. salzsaures Benzenylamidin werden in 100 Grm. Wasser gelöst, zu der auf 60—70° erwärmten Lösung 80 Cbcm. einer Kaliumnitritlösung gegeben, welche 1 Grm. Nitrit im Cbcm. enthält, sodann 20 Cbcm. verdünnte Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. zugetropft. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von benzenyldioxytetrazotsaurem Benzenylamidin. Ausbeute 37 Grm. aus 100 Grm. salzsaurem Benzenylamidin.

Das Salz ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Aether. Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende Krystallblättchen, die im Schmelzröhrchen bei etwa 178° verpuffen.

Kaliumsaz, $C_7H_5N_4O_2K$ (22). Scheidet sich beim Erkalten nach Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer heissen, alkoholischen Lösung von benzenyldioxytetrazotsaurem Benzenylamidin in nadelförmigen oder blättrigen Krystallen aus. Das Salz löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol, nicht in Aether. Trocken explodirt es mit heftigem Knall, ebenso beim Erhitzen, durch Schlag, Stoss oder bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Mineralsäuren zu einer Lösung des Salzes tritt Zersetzung ein, unter Bildung von Benzonitril, Stickstoff und Stickoxyd.

Silbersalz, $C_7H_5N_4O_2Ag$ (22). Fällt aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als weisser Niederschlag.

Digitized by Google

Metanitrobenzenyldioxytetrazotsäure, $mNO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN_4O_2H$. Unbekannt. Wird eine Lösung ihres Kaliumsalzes mit Mineralsäuren versetzt, so zersetzt sich die frei werdende Säure, indem unter Gasentwicklung Metanitrobenzonitril entsteht (23).

Metanitrobenzenylamidinsalz, $mNO_2 \cdot C_7H_5N_4O_2mNO_2 \cdot C_7H_7N_2$, entsteht aus einer Lösung von Metanitrobenzenylamidinnitrit auf Zusatz einer Säure (23).

Gelbes, krystallinisches Pulver, welches in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Schmilzt bei ungefähr 176° unter Zersetzung.

Kaliumsalz, $mNO_2 \cdot C_7H_4N_4O_2K$ (24). Kleine Nadeln, welche schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol sind, leichter beim Erwärmen; zeigen die LIEBERMANN'sche Nitroso-Reaction.

Bariumsalz, $(mNO_2 \cdot C_7H_4N_4O_2)_2Ba$, fällt auf Zusatz von Chlorbariumlösung aus der Lösung des Kaliumsalzes als weisser Niederschlag.

Silbersalz, $mNO_2 \cdot C_7H_4N_4O_2Ag$. Voluminöser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Ammoniaksalz, $mNO_2 \cdot C_7H_5N_4O_2 \cdot NH_3$. Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und bei ungefähr 152° ohne Knall verpuffen.

Hydroxylaminsalz, $m \cdot NO_2 \cdot C_7H_5N_4O_2 \cdot NH_3O$. Nadeln; verpufft schwach.

Phenylhydrazinsalz, $mNO_2 \cdot C_7H_5N_4O_2 \cdot C_6H_5N_2H_3 + H_2O$. Fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat als voluminöser, aus Nädelchen bestehender Niederschlag. Schmilzt bei ca. 130° unter Gasentwicklung.

Phenäthenyldioxytetrazotsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN_4O_2H$. Die freie Säure ist nicht erhalten (25).

Phenäthenylamidinsalz, $C_7H_8N_4O_2 \cdot C_7H_{10}N_2$. Entsteht auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer wässrigen Lösung von Phenäthenylamidinnitrit. Krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, verfilzten Nädelchen. Das Salz löst sich schwierig in Aether, kaum in kaltem Wasser; von kochendem Wasser wird es unter theilweiser Zersetzung gelöst.

Kaliumsalz, $C_8H_7N_4O_2K$. Perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol), die sich leicht in Wasser, nicht in Aether lösen.

Silbersalz, $C_8H_7N_4O_2Ag$. Lockeres, äusserst lichtempfindliches, explosives Pulver.

Oxytetrazotsäuren.

Diese Säuren haben die allgemeine Formel $R \cdot CN_4OH$; sie entstehen aus den Dioxytetrazotsäuren, $R \cdot CN_4O_2H$, bei Behandlung mit Natriumamalgam neben den Tetrazotsäuren, $R \cdot CN_4H$ (19). Ihre Constitution ist nicht bekannt. Von Oxytetrazotsäuren ist bis jetzt nur die Benzenyloxytetrazotsäure dargestellt. In Bezug auf Beständigkeit steht sie zwischen der sehr unbeständigen Benzenyldioxytetrazotsäure und der sehr beständigen Benzenyltetrazotsäure.

Benzenyloxytetrazotsäure, $C_7H_6N_4O_2 + H_2O$. Entsteht neben Tetrazotsäure durch Reduction von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur; ausschliesslich, wenn die Reduction in der Wärme vorgenommen wird (17).

Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol wie Aether leicht löslich sind; Petroläther scheidet sie aus diesen Lösungen aus.

Die Krystallwasser enthaltende Säure ist beständig — sie kann mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, ohne sich zu zersetzen — die entwässerte zerfällt leicht unter Entwicklung nitroser Dämpfe. Die Säure zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction.

Kaliumsalz, $C_7H_5N_4OK$ (26). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; verpufft, auf dem Platinblech erhitzt, ohne Knall.

Digitized by Google

Bariumsalz, $(C_7H_5N_4O)_2Ba + 3H_2O$. Blättrige Krystalle, welche leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind; werden bei 105° wasserfrei.

Silbersalz, $C_7H_5N_4OAg$. Weisses, lichtempfindliches, unlösliches Salz.

Lösungen des Kaliumsalzes geben mit Kupfersulfat (hellgrün), Bleinitrat, Mercuro-, Mercurinitrat (weiss) und Eisenchlorid (rothbraun) Niederschläge. Nicht gefällt werden Lösungen von Sublimat, Kobalt und Nickelsulfat.

J. ABEL.

Thallium.*) Die Entdeckung des Thalliums ist eine Frucht der Spectralanalyse. Nachdem BUNSEN und KIRCHHOFF im Jahre 1860 die Methoden, mittelst des Spectroskops die Alkali- und Erdalkalimetalle aufzufinden, veröffentlicht und in demselben Jahre das Cäsium und das Rubidium entdeckt hatten, fand W. CROOKES (1) im Jahre 1861, dass der selen- und tellurhaltige Schlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz eine bis dahin nicht beobachtete schöne grüne Linie im Spectroskop darbot. Er schrieb diese Linie einem neuen Element zu, welches er anfänglich als ein dem Selen nahestehendes Metalloïd ansah. Etwas später fand er deutlicher die grüne Linie bei Untersuchung des gediegenen Schwefels von Lipari. Er konnte sogar eine geringe Menge des neuen Elements isoliren, dem er den Namen Thallium gab, von θαλλός, grüner Zweig.

Inzwischen hatte LAMY (2) die grüne Linie bei der spectroskopischen Prüfung des Bleikammerschlamms aus der Schwefelsäurefabrik von KUHLMANN in Loos entdeckt, wo belgische Pyrite verarbeitet wurden. Er konnte eine hinreichende Menge des Elements isoliren, um dasselbe als ein Metall zu charakterisiren, von dem er im Mai 1862 der Société des sciences in Lille eine Probe vorlegte.

Vorkommen. Das Thallium findet sich nicht gerade selten im Mineralreiche vor, aber immer nur in sehr geringer Menge. Es kommt hauptsächlich in Pyriten vor, nach LAMY in denen von Oneux, Theux (bei Spaa), Namur, Alais, Nantes, in spanischen Kiesen und in den weissen Pyriten von Bolivia, nach WÖHLER (3) in Arsenkiesen, nach CARSTANJEN (4) im Kies von Meggen im Siegenschen, nach GUNNING (5) im Kies von Ruhrort. Der Flugstaub aus letzteren Kiesen ergab 3·5, bezw. 1 ⁒ Chlorthallium. Beim Rösten der Kiese in der Schwefelsäurefabrikation verflüchtigt sich das Thallium; man findet es

---

*) 1) W. CROOKES, Chem. New 3, pag. 193, 303. 1861. 2) LAMY, Compt. rend. 54, pag. 1255; Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 385; (4) 5, pag. 410. 3) WÖHLER, Ann. 142, pag. 263. 4) CARSTANJEN, Journ. pr. Chem. 102, pag. 65. 5) GUNNING, Arch. néerland. des Sc. appl. 3, pag. 86; Jahresber. 1868, pag. 247. 6) RÖPPLER, Sillim. Amer. Journ. (2) 35, pag. 420. 7) STRENG, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, pag. 23. 8) HERAPATH, Pharm. Transact. 4, pag. 302. 9) WERTHER, Journ. pr. Chem. 89, pag. 129. 10) BUNSEN, Ann. 133, pag. 108. 11) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 89, pag. 378; 90, pag. 22; 96, pag. 294. 12) BISCHOFF, Ann. 129, pag. 375. 13) SCHRÖTTER, Wien. Akad. Ber. 48 (2), pag. 734; 50 (2), pag. 268. 14) NORDENSKJÖLD, Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 409. 15) COSSA, Accad. dei Lincei (3) 2. 16) CROOKES, Chem. News 29, pag. 473. 17) GUNNING, Journ. pr. Chem. 105, pag. 343. 18) STOLBA, Chem. Centr.-Blatt 5, pag. 115. 19) WILLM, Bull. soc. chim. 5, pag. 354; Ann. chim. phys. (4) 5, pag. 5. 20) DE LA RIVE, Compt. rend. 56, pag. 588. 21) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125. 22) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 118, pag. 431. 23) V. MEYER u. BILTZ, Ber. 22, pag. 726. 1889. 24) FLEMMING, Jen. Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 292. 25) REID, Chem. News 12, pag. 242. 26) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 146, pag. 602. 27) H. SCHRÖDER, Ber. 1874, pag. 676. 28) CROOKES, Chem. News 26, pag. 231. 29) WERTHER, Journ. pr. Chem. 92, pag. 130. 30) HEBBERLING, Ann. 134, pag. 11. 31) THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen, Bd. 3, pag. 354. 32) CAPPEL, POGG. Ann. 139, pag. 628. 33) CROOKES, Proc. Roy. Soc. 12, pag. 536. 34) NICKLÈS, Compt. rend. 58, pag. 132. 35) KIRCHHOFF u. BUNSEN, Ann. 155,

Digitized by Google

daher in dem Flugstaube, in den Ablagerungen in den Bleikammern und in der Schwefelsäure selbst. Der Rohschwefel, welcher aus spanischen Kiesen gewonnen wird, enthält nach CROOKES bis zu 0·2$\frac{0}{0}$ an Thallium. CROOKES hat das Thallium sogar in Salzsäure angetroffen, die mittelst thalliumhaltiger Schwefelsäure bereitet worden war. RÖPPLER (6) hat dasselbe in pyrithaltigem pennsylvanischen Anthracit nachgewiesen, STRENG (7) im Zink und Cadmium von der Fabrik Vieille-Montagne; auch im künstlichen Wismuth [HERAPATH (8)] und im käuflichen Tellur [WERTHER (8)] ist es nachgewiesen worden. Blende und Galmei sind bisweilen thalliumhaltig. In der Juliushütte bei Goslar, wo man Zinksulfat durch Auslaugen der gerösteten Rammelsberger Erze gewinnt, erhält man Mutterlaugen, die nach BUNSEN (10) etwa 0·05$\frac{0}{0}$ Chlorthallium enthalten.

Thalliumchlorür findet sich ferner in dem Mineralwasser von Nauheim und in dem Mutterlaugensalze der Saline von Dürrenberg [BÖTTGER (11)]. CROOKES fand Thallium im Schwefel von Lipari, BISCHOFF (13) in Braunstein von unbekanntem Ursprung, SCHRÖTTER (13) im mährischen Lepidolith und im Glimmer von Zinnwald.

Der Enkairit, ein Doppelselenid von Kupfer und Silber, enthält Spuren von Thallium. Eine Varietät dieses Minerals, Crookesit genannt, welches bei Strikerum in Schweden gefunden ist, enthält nach NORDENSKJÖLD (14) 16·30 bis 18·55$\frac{0}{0}$ Thallium.

COSSA (15) giebt an, dass der Alunit der Insel Volcano neben Lithium, Cäsium und Rubidium auch Thallium enthalte in Form der entsprechenden Alaune. Die auf dem Boden des Kraters vorkommenden röthlichen, krystallinischen Massen enthalten die Sulfate von Thallium, Lithium und Cäsium.

Gewinnung des Thalliums. Die Verfahren zur Gewinnung des Thalliums beruhen darauf, dass das Thallosulfat löslich und krystallisirbar ist und mit Aluminiumsulfat einen gut krystallisirenden Alaun liefert, dass ferner seine Lösungen weder von Soda, noch von Cyankalium, dagegen bei Gegenwart von Alkali von Schwefelwasserstoff gefällt werden, dass Thalliumchlorür und -Jodür unlöslich sind, und dass das Thallium aus seinen Lösungen durch Zink, sowie durch Elektrolyse metallisch abgeschieden wird.

Thalliumhaltiger Schwefel wird gepulvert und mit Aetznatronlauge be-

---

pag. 230, 366. 36) LOCKYER u. ROBERTS, Proc. Roy. Soc. 23, pag. 344. 37) LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 27, pag. 132. 38) H. KAYSER, Lehrb. d. Spectralaalyse, pag. 336. 39) H. BECQUEREL, Compt. rend. 99, pag. 376. 40) CARSTANJEN, Journ. pr. Chem. 102, pag. 83, 278. 41) MELLOR, Chem. News. 19, pag. 245. 42) REGNAULT, Compt. rend. 64, pag. 611. 43) CL. WINKLER, Ber. 23, pag. 788. 1890. 44) ERDMANN, Journ. pr. Chem. 89, pag. 381. 45) WÖHLER, Ann. 146, pag. 263, 375. 46) WILLM, Ann. chem. phys. (4) 5, pag. 28. 47) CARNELLEY u. O'SHEA, Journ. Chem. Soc. 45, pag. 409. 48) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 90, pag. 27. 49) SCHÖNBEIN, Journ. pr. Chem. 93, pag. 35. 50) WETTZIEN, Ann. 138, pag. 129. 51) BIRNBAUM, Ann. 138, pag. 133. 52) CARNEGIE, Chem. News 60, pag. 113. 53) CARSTANJEN, Journ. pr. Chem. 101, pag. 55. 54) PICCINI, Gazz. chim. it. 17, pag. 450. 55) STRECKER, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 162. 56) SCHNEIDER, Ann. 135, pag. 215; Journ. pr. Chem. 110, pag. 168. 57) KUHLMANN, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 330. 58) NORDENSKJÖLD, Jahresber. Chem. 1867, pag. 274, 977. 59) CARNELLEY, Journ. Chem. Soc. 1876, 1, pag. 489. 60) CARNELLEY u. WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. 33, pag. 281. 61) ROSCOE, Ber. 1878, pag. 1196. 62) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 6, pag. 82. 63) WÖHLER, Ann. 144, pag. 350. 64) LEPIERRE u. LACHAUD, Compt. rend. 113, pag. 196. 65) WERTHER, Journ. pr. Chem. 91, pag. 385. 66) NICKLÈS, Compt. rend. 58, pag. 537. 67) CROOKES u. CHURCH, Chem. News 8, pag. 1. 68) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 146, pag. 597. 69) NICKLÈS, Journ. de Pharm. (4) 1, pag. 25.

Digitized by Google

handelt. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird von dem Rückstand, welcher die Sulfide von Eisen, Kupfer, Thallium etc. enthält, getrennt. Die Sulfide werden in verdünnter Schwefelsäure, die etwas Salpetersäure enthält, aufgelöst. Dann wird durch Zusatz von etwas Natriumsulfit das Thalliumoxydsalz zu Oxydulsalz reducirt. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung fällt dann fast alles Thallium als Chlorür aus. Aus dem Filtrat kann man den Rest des Thalliums zugleich mit etwas Kupfer durch Zusatz von Jodkalium als Jodür abscheiden [CROOKES (16)]. Statt mit Natronlauge kann man den Rohschwefel auch mit Schwefelkohlenstoff behandeln und den schwarzen Rückstand in der beschriebenen Weise verarbeiten. Wenn man den Schwefel mit Königswasser behandelt, so tritt völlige Lösung ein. Nach dem Verdünnen derselben mit Wasser setzt man etwas Schwefelsäure zu, welche das vorhandene Blei zum grössten Theil ausfällt. Sodann setzt man zur Fällung der übrigen Metalle Natriumcarbonat und Cyankalium zu und fällt endlich das Thallium durch Schwefelwasserstoff. Durch Lösen des Sulfids in Schwefelsäure und Krystallisation erhält man Thallosulfat (CROOKES).

Thalliumhaltige Pyrite kann man nach CROOKES folgendermaassen behandeln. Gepulverter Pyrit wird in Königswasser gelöst. Die verdünnte Lösung wird mit etwas Schwefelsäure eingedampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Die Masse wird mit Wasser verdünnt, nach der Filtration mit Soda und überschüssigem Cyankalium versetzt und nach der Filtration von ausgeschiedenen Blei-, Wismuth- und Eisensalzen mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die Sulfide des Thalliums, Cadmiums und Quecksilbers gefällt werden. Dieser Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, und aus der Lösung werden Cadmium und Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Thallium kann dann aus dem Filtrat durch Jodkalium oder durch Zink abgeschieden werden.

Es empfiehlt sich übrigens, den thalliumhaltigen Pyrit nach dem Zerkleinern aus einer eisernen Retorte zu destilliren. Der übergegangene Schwefel enthält neben mitgerissenen Sulfiden den grössten Theil des Thalliums. Wenn man 15—16 % vom Gewicht des Pyrits abgeschieden hat, unterbricht man die Destillation.

Zur Behandlung von Bleikammerschlamm giebt LAMY (2) folgende Vorschrift. Man neutralisirt den Schlamm mit Kalk oder Bleiglätte und wäscht die

---

70) RAMMELSBERG, WIED. Ann. 16, pag. 709. 71) GODEFFROY, Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1880, No. 9. 72) KNÖSEL, Ber. 1874, pag. 576, 893. 73) BÜCHNER, Journ. pr. Chem. 96, pag. 404. 74) KUHLMANN, Compt. rend. 58, pag. 1037. 75) CROOKES, Chem. News 8, pag. 195. 76) MUIR, Journ. Chem. Soc. 1876, 1, pag. 857. 77) ROSCOE, Journ. Chem. Soc. (2) 4, pag. 504. 78) OETTINGER, Zeitschr. f. Chem. 1864, pag. 440. 79) RAMMELSBERG, Ber. 3, pag. 361; POGG. Ann. 146, pag. 594. 80) DITTE, Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 332. 81) BEVAN, Chem. News 38, pag. 294. 82) SEUBERT u. ELTEN, Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, pag. 434. 83) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 64, pag. 1159. 84) WERTHER, Journ. pr. Chem. 92, pag. 132. 85) COSSA, Nuov. Cim. (2) 3, pag. 75. 86) ZSCHIESCHE, Journ. pr. Chem. 107, pag. 98. 87) STRECKER, Ann. 135, pag. 207. 88) R. WEBER, Ber. 1884, pag. 2497. 89) KUHLMANN, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 334. 90) CLARKE, Ber. 1878, pag. 1507. 91) RAMMELSBERG, WIED. Ann. 16, pag. 694; Ber. 3, pag. 276. 1870. 92) DESCLOIZEAUX u. LAMY, Ann. chim. phys. (4) 17, pag. 310, 355. 93) RAMMELSBERG, WIED. Ann. 20, pag. 443. 94) LAMY, Ann. chim. phys. (4) 17, pag. 330. 95) RAMMELSBERG, Monatsber. Akad. Berl. 1872, pag. 414. 96) STREIT, Journ. pr. Chem. 100, pag. 191. 97) ERDMANN, Journ. pr. Chem. 91, pag. 317. 98) FLEMMING, Jen. Zeitschr. f. Chem. 4, pag. 292. 99) LAMY, Bull. soc. chim. (2) 5, pag. 164. 100) SLATER, Chem. News 37, pag. 96. 101) LAMY, Compt. rend. 57, pag. 442. 102) PAULET, Compt. rend. 57, pag. 494.

Digitized by Google

Masse mit dem fünffachen Gewicht Wasser aus. Das Waschwasser wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft und dann nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Das dadurch gefällte Thalliumchlorür wird in heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst; die Lösung des Sulfats wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierdurch fallen Blei, Quecksilber und Silber aus. Die filtrirte Flüssigkeit bringt man zur Krystallisation des Thallosulfats.

Carstanjen (4) zieht es vor, nach der Wiederauflösung des Chlorürs in Schwefelsäure die Lösung mit Zink zu behandeln, welches das Thallium metallisch ausscheidet. Wöhler (3) unterwirft dieselbe Lösung der Elektrolyse mittelst eines schwachen Stromes, wodurch das Metall nach einigen Tagen vollständig ausgeschieden wird.

Aehnlich behandelt Gunning (5) den Flugstaub der Schwefelsäurefabriken. Aus der Lösung, welche man durch Auskochen desselben mit sehr verdünnter Schwefelsäure enthält, wird durch Salzsäure Thalliumchlorür gefällt. Die Lösung kann etwas Thallium in Form des Chlorürs oder als Thallisulfat enthalten; sie wird deshalb zur Reduction des Thallisalzes in Thallosalz mit Natriumsulfit versetzt, dann mit Soda und Jodkalium, um das Thallium als Jodür auszufällen. Das rohe Chlorür wird in einer Lösung von Natriumcarbonat vertheilt, in welche man einen Chlorstrom leitet. Es bildet sich dann braunes Thalliumoxyd. Dies wird ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Hinzuleiten von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Thalliumoxydul reducirt, welches man zur Krystallisation bringt. Etwa vorhandenes Chlorblei geht bei diesem Verfahren in Bleisuperoxyd und sodann in Bleisulfat über (17).

Nach Böttger (11) versetzt man den wässrigen Auszug von Bleikammerschlamm oder Flugstaub mit Natriumcarbonat im Ueberschuss und erhitzt, bis der Niederschlag, welcher Kupfer, Blei, Eisen u. s. w. enthält, schwarz geworden ist. Zum Filtrat setzt man Cyankalium, erhitzt wiederum und filtrirt von dem entstandenen bleihaltigen Niederschlag. Aus dem Filtrat fällt man das Thallium durch Schwefelwasserstoff als Sulfür. Dies wird in heisser Salpetersäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockniss verdampft, das Thalliumsulfat in Wasser aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Auch der durch Natriumcarbonat hervorgebrachte Niederschlag enthält Thallium. Man löst denselben in Königswasser und behandelt die Lösung mit schwefliger Säure, welche das Thallium in Thalliumoxydulverbindung überführt, so dass sich Thalliumchlorür niederschlägt. Dieses enthält viel Bleichlorid. Man reinigt es durch Lösen in Schwefelsäure und Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch das Blei ausgefällt wird. Durch Zusatz von Salzsäure zum Filtrat wird nahezu reines Thalliumchlorür gefällt.

Stolba (18) benutzt die leichte Bildung des Thalliumalauns zur Gewinnung des Thalliums aus Flugstaub. Dieser wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht. Nach Zusatz von schwefelsaurer Thonerde zur Lösung lässt man diese krystallisiren. Der ausgeschiedene Alaun wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das in der Mutterlauge noch enthaltene Thallium kann man als Chlorür durch Salzsäure ausfällen.

Die Mutterlaugen aus dem Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar sind, wie oben angegeben, verhältnissmässig reich an Thallium. Man fällt nach Bunsen (10) aus diesen Laugen das Thallium durch Eintauchen von Zinkblechen. 1 Cbm. Lauge liefert ungefähr 6·4 Kgrm. eines metallischen Niederschlags, welcher 4·2 Kgrm. Cadmium, 1·6 Kupfer und 0·6 Thallium enthält. Die Masse wird mit Wasser ausgewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche Cadmium und Thallium auflöst. Aus der Lösung wird das letztere durch Salzsäure oder durch Jodkalium ausgefällt.

Um metallisches Thallium darzustellen, benutzt man, wenn man es mit dem nach einer der obigen Methoden dargestellten Sulfat oder Nitrat zu thun hat, am besten Zink oder die Elektrolyse. Die Lösung des Thalliumoxydulsalzes wird mit Ammoniak oder Natronlauge versetzt, worauf man in dieselbe ein Zinkblech taucht oder einen schwachen elektrischen Strom hindurchleitet. Das Thallium setzt sich als grauer Metallschwamm auf dem Zinkblech oder der negativen Elektrode ab. Da es in dieser Form leicht oxydirbar ist, so

Digitized by Google

wird es, nachdem es rasch mit Wasser gewaschen und zur Austreibung festgehaltener Flüssigkeit gepresst worden ist, in einem eisernen Tiegel mit etwas Cyankalium geschmolzen und in eine Zinnform gegossen. Statt unter Cyankalium zu schmelzen, kann man einen Strom Wasserstoffgas auf das schmelzende Metall leiten.

Aus Thalliumchlorür oder -jodür kann man das Metall isoliren, wenn man das Salz mit Cyankalium oder sogen. schwarzem Fluss (Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle, durch Glühen von Weinstein erhalten) schmilzt. Als Schmelzmittel setzt man etwas Kochsalz zu. Bei Gegenwart von Sulfaten kann das Metall durch Sulfide verunreinigt sein, wodurch es spröde wird. Auch Blei, Kupfer, Cadmium und andere fremde Metalle können zugegen sein. In diesem Falle löst man das Rohthallium in verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die Lösung von ungelöstem Bleisulfat und behandelt sie mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kupfer, Cadmium, Wismuth, Quecksilber, Silber gefällt werden. Aus der Lösung kann man das Thallium als Chlorür oder Jodür fällen und dieses von neuem reduciren.

Nach Willm (19) empfiehlt sich das Thallooxalat zur Reindarstellung des Metalls. Man gewinnt dies Salz, indem man die gegebene Thalliumverbindung in Königswasser löst und aus der Lösung mit Ammoniak in der Wärme Thalliumoxyd fällt. Wenn dieses mit Oxalsäurelösung behandelt wird, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung oxalsaures Thalliumoxydul. Durch Glühen dieses Salzes wird metallisches Thallium gebildet.

Eigenschaften. Das Thallium gleicht im allgemeinen dem Blei; es ist wie dieses ein schweres, weiches, leicht schmelzbares Metall, aber bei weitem flüchtiger. Es zeigt auf frischem Schnitt eine bläulich weisse Farbe und starken Metallglanz; an der Luft wird es sehr bald blind in Folge der Bildung einer bräunlichen Oxydschicht. Das geschmolzene Metall besitzt eine deutlich krystallinische Struktur und Thalliumstäbe lassen beim Biegen ein Geräusch hören, wie das »Zinngeschrei«. Auf in Thalliumlösungen gelagertes Zink lagert das Metall sich in Nadeln und glänzenden Blättern ab.

Das Thallium ist so weich, dass es sich leicht mit dem Fingernagel ritzen und mit dem Messer schneiden lässt. Es ist zwar sehr hämmerbar, aber doch wenig zähe; es kann in Blätter von 15 tausendstel Millim. Dicke ausgewalzt werden (Lamy). Es lässt sich in der Kälte schweissen.

Wie mit Blei kann man mit Thallium auf Papier schreiben. Die Schriftspur ist schwarz mit gelbem Reflex und verschwindet bald, erscheint aber wieder in Berührung mit Alkalisulfidlösung (Crookes).

Das Volumgewicht des geschmolzenen Thalliums wird von Lamy zu 11·86 bei 0°, von de la Rive (20) zu 11·85 bei 11°, von Crookes zu 11·81, das des gehämmerten Metalls zu 11·88, das des zu Draht ausgezogenen zu 11·91 angegeben; von de la Rive das letztere zu 11·81 bei 11°. Die Dampfdichte wurde von V. Meyer und Biltz (23) zu 16·115 bei 1636°, zu 14·248 bei 1728° bestimmt. Das Molekül Tl_2 verlangt die Dichte 14·167.

Der lineare Ausdehnungscoëfficient beträgt nach Fizeau (21) 0·00003021 bei 40° und 0·00003135 bei 50°.

Die specifische Wärme ist von Lamy zu 0·0325, von Regnault zu 0·0335 bestimmt worden. Aus letzterer Zahl folgt für die Atomwärme (Tl = 204) 6·83.

Als Schmelzpunkt des Thalliums giebt Lamy 290°, Crookes 283° an. Etwas über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, beginnt das Metall sich zu verflüchtigen. Es siedet bei lebhafter Rothgluth.

Digitized by Google

Seine Wärmeleitungsfähigkeit ist ziemlich gering; sein elektrischer Widerstand etwa gleich dem des Bleis, der specifische Widerstand (von 1 Centim. Länge auf 1 Qcm. Querschnitt) ist nach MATTHIESSEN (22) 16605 C. G. S. Einheiten, woraus für einen Draht von 1 Millim. Durchmesser und einem Meter Länge folgt: 0·2114 Ohm.

Chemische Eigenschaften. An der Luft bedeckt Thalliummetall sich mit einer schwarzen Haut des Oxyduls. Rascher geht die Oxydation beim Erhitzen, schon bei 100°, von statten. Im Sauerstoffgas verbrennt das Metall bei 300° mit lebhaftem Glanze zu Thalliumoxyd; findet die Verbrennung oberhalb der Rothglühhitze statt, so bildet sich neben Oxyd auch Oxydul oder letzteres allein. Beim Erhitzen mit Schwefel oder Selen bildet es schwarze, spröde Massen. Chlor greift das Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur an, aber das entstandene Chlorür schützt das Metall vor tieferer Einwirkung. Bei 300° bildet sich leicht ein gelbliches Gemenge verschiedener Chlorverbindungen. Auch Brom und Jod vereinigen sich direkt mit Thallium. Stickstoff wirkt selbst bei hoher Temperatur nicht ein, auch Phosphor vereinigt sich ziemlich schwierig mit dem Metall; beim Erhitzen desselben in Phosphordampf bildet sich eine dünne, schwarze Phosphidschicht [FLEMMING (24)]. Arsen verbindet sich mit geschmolzenem Thallium zu krystallinischen Arseniden. Mit vielen Metallen bildet das Thallium Legirungen.

Das Wasser wird durch Thallium nicht zersetzt, die Reaction würde endothermisch sein. In luftfreiem Wasser bewahrt das Thallium seinen metallischen Glanz. Verdünnte Säuren werden von Thallium zersetzt; leicht verdünnte und concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, Fluorwasserstoffsäure wirken lösend, schwieriger Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wegen der Unlöslichkeit der betreffenden Salze.

Das Thallium fällt aus ihren Salzlösungen die edeln Metalle, Quecksilber, Kupfer und Blei [W. REID (25)].

Seine physikalischen Eigenschaften stellen das Thallium dem Blei an die Seite. Wie dieses ist es ein leicht schmelzbares Metall von geringer Härte und grauer Farbe. In Bezug auf seine chemischen Eigenschaften nimmt das Thallium eine Art Zwitterstellung unter den Metallen ein. Einerseits hat es grosse Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen, speciell dem Kalium, andererseits mit dem Blei und Silber. Wie diese Metalle bildet es ein schwer lösliches Chlorür, Bromür, Jodür und (Thallo-)Chromat. Das Thallosulfid ist schwarz wie Schwefelblei, ebenso unlöslich in Schwefelalkalien, allerdings löslich in verdünnten Säuren. Wie das Blei und in gleichen blättrigen Krystallformen wird auch das Thallium durch Zink aus den Thallosalzlösungen gefällt.

Dagegen ist das Thalliumoxydul in Wasser leicht löslich, das Hydroxydul verhält sich ganz wie ätzendes Alkali. Es bildet mit Kohlensäure und Schwefelsäure leicht lösliche, beständige Salze. Ferner findet zwischen den Thallosalzen und den Kalium- oder Ammoniumsalzen fast stets Isomorphismus statt, wie besonders RAMMELSBERG (26) nachgewiesen hat. Das Thallosulfat, isomorph mit den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums, bildet wie diese Doppelsalze mit den Sulfaten des Magnesiums, Eisens, Nickels und Zinks, welche wiederum Isomorphismus zeigen. Es bildet einen Thonerde-Alaun, welcher dem gewöhnlichen Kali-Alaun völlig gleicht. Eine grosse Zahl organischsaurer Salze zeigen dieselben Beziehungen der Krystallformen, so das Bitartrat, das Thallo-Seignette-Salz, der Thallo-Brechweinstein, das Ferrocyanür u. s. w.

Digitized by Google

Nach H. SCHRÖDER (27) ist das specifische Molekularvolumen des Thallosulfats und -nitrats gleich dem der entsprechenden Ammoniaksalze.

Eine dritte Analogie lässt sich zwischen Thallium und Aluminium, Eisen etc. erkennen, insofern jenes auch ein Sesquioxyd bildet. Die Salze desselben sind zwar krystallisirbar, aber wenig beständig und werden meistens, wie das Sulfat und Nitrat, schon durch Wasser zersetzt. Dies trifft auch für die Salze anderer schwacher Basen, wie z. B. der Thonerde, zu. Uebrigens ist ein Isomorphismus zwischen den Salzen der genannten Sesquioxyde und den Thallisalzen nicht beobachtet worden.

Seinem Atomgewichte nach, Tl = 204, nimmt das Thallium seinen Platz ein zwischen Quecksilber, Hg = 200, und Blei, Pb = 206. Dieser Umstand weist ihm seinen Platz in der dritten Gruppe des periodischen Systems an. Dem entspricht auch die Gesammtheit seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften, seine beiden Oxydationsstufen und die diesen entsprechenden Salze. Innerhalb dieser Gruppe nehmen das Thallium, sowie das Aluminium, Gallium und Indium Plätze der unpaaren Reihen ein.

Das Atomgewicht des Thalliums wurde von LAMY (2) durch Bestimmung der Schwefelsäure des Thallosulfats zu 204·3, durch Analyse des Chlorürs zu 204 festgestellt. CROOKES hat anfänglich aus fünf verschiedenen, nicht besonders unter einander übereinstimmenden Versuchen die Mittelzahl 203 erhalten, später durch Ueberführung einer gewogenen Menge Thallium in das Nitrat, die Zahl 203·65 (28). WERTHER (29) fand durch Analysen des Jodürs (5 Versuche) die Zahl 202·83, HEBBERLING (30) hat wie LAMY das Thallosulfat sowie das Chlorür analysirt und ist zu den Zahlen 204·13, bezw. 203·65 gelangt. Als wahrscheinliches Atomgewicht gilt 203·7.

In den Oxydulverbindungen ist das Thallium wie Kalium und Silber einwerthig, in der höheren Oxydationsform dreiwerthig.

Die Affinitätsgrössen bei den Verbindungen des Thalliums, wie sie sich in dem thermischen Verhalten äussern, sind beträchtlich, besonders in Beziehung auf die Halogene. In der folgenden Tabelle sind einige von THOMSEN (31) erhaltene thermochemische Daten zusammengestellt.

Verbindung	Reaction	Wärmetönung in Calorien	Lösungswärme des Produkts
Thalliumoxydul	$Tl_2 + O$	42·240	— 3·080
Thalliumhydroxydul	$Tl_2 + O + H_2O$	45·470	
„	$Tl_2O + H_2O$	32·800	
„	$Tl + O + H$	56·915	— 3·155
Thalliumhydroxyd	$Tl_2 + O_3 + 3H_2O$	86·340	
„	$Tl_2O + O_2 + 3H_2O$	44·100	
„	$TlOH + O + H_2O$	20·535	
Thalliumsulfür	$Tl_2 + S$	21·660	
Thalliumchlorür	$Tl + Cl$	48·580	— 10·100
Thalliumbromür	$Tl + Br$	41·290	
Thalliumjodür	$Tl + J$	30·180	
Thallonitrat	$Tl + N + O_3$	58·150	— 9·970
„	$Tl + O + NO_2$	60·155	
Thallosulfat	$Tl_2 + S + O_4$	220·980	— 8·280
„	$Tl_2 + O_2 + SO_2$	149·900	
„	$Tl_2O + SO_3$	75·500	

Digitized by Google

Verbindung	Reaction	Wärmetönung in Calorien	Lösungswärme des Produkts
Thalliumoxydul, gelöst . . .	$Tl_2 + O + Aq$	39·160	
Thalliumhydroxydul, gelöst . .	$Tl + O + H + Aq$	53·760	
Thalliumchlorür, gelöst . . .	$Tl + Cl + Aq$	38·480	
Thalliumchlorid, gelöst . . .	$Tl + Cl_3 + Aq$	89·250	
Thalliumbromid, gelöst . . .	$Tl + Br_3 + Aq$	56·450	
Thallosulfat, gelöst	$Tl_2 + O + H_2SO_4Aq$	70·290	
Thallonitrat, gelöst	$Tl_2 + O + 2HNO_3Aq$	66·540	
Thallosulfat, gelöst	$2TlOHAq + H_2SO_4Aq$	31·130	Neutralisationswärme
Thallonitrat, gelöst	$TlOHAq + HNO_3Aq$	13·690	"
Thalliumchlorür, gelöst . . .	$TlOHAq + HClAq$	13·740	"
Thalliumbromid, gelöst . . .	$TlO_3H_3Aq + 3HBrAq$	30·680	"
Thalliumchlorür	$TlOHAq + HClAq$	23·840	Vollständige Fällung des Haloïds
Thalliumbromür	$TlOHAq + HBrAq$	27·510	
Thalliumjodür	$TlOHAq + HJAq$	31·610	
Thalliumchlorürhydrat	$Tl_2O + 2HCl$	79·280	$2TlCl + H_2O$
Thalliumbromürhydrat	$Tl_2O + 2HBr$	91·820	$2TlBr + H_2O$
Thalliumjodürhydrat	$Tl_2O + 2HJ$	98·560	$2TlJ + H_2O$

Bei diesen Reactionen sind die Componenten in ihrem Zustand bei 15° genommen. Die Hydratationswärme des Thalliumoxyduls ist bei weitem geringer, als die der Alkalien. Das Hydrat löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption, während die Hydrate der Alkalien und der alkalischen Erden sich unter starker Wärmeentwicklung lösen. Die Lösungswärme der Thallosalze ist wie die der Alkalisalze stark negativ. Die Neutralisationswärme des Nitrats und Sulfats ist dieselbe, wie die der entsprechenden Kali- und Natronsalze. Die Bildungswärme des Thalliumoxyduls ist erheblich geringer als die des Zinkoxyds ($Zn + O = 85·430$). Das Zink vermag daher das Thallium aus seinen Lösungen metallisch abzuscheiden, obgleich das Thalliumoxydul eine stärkere Basis ist als das Zinkoxyd.

Das Thallium färbt die Flamme des Bunsen-Brenners schön und lebhaft grün. Noch $\frac{1}{50000}$ Milligrm. lassen sich nach Lamy auf diese Weise erkennen, bei Anwendung des Inductionsfunkens sogar noch $\frac{1}{80000000}$ Milligrm. [Cappel (32)].

Das Spectrum zeichnet sich aus durch eine sehr helle grüne Linie, welche zur Entdeckung des Thalliums geführt hat. Sie liegt dicht bei einer der Linien der grünen Gruppe des Bariumspectrums, Crookes (33) hatte sie als zusammenfallend mit der Linie δBa von Kirchhoff und Bunsen angesehen. Nach Nicklès (34) wird bei Gegenwart von Natrium die grüne Thalliumlinie ausgelöscht. Kirchhoff und Bunsen (35) haben festgestellt, dass der grünen Linie keine schwarze des Sonnenspectrums entspricht. Auch Lockyer und Roberts (36) haben keine Umkehrung der Thalliumlinie beobachtet, während Liveing und Dewar (37) eine solche gesehen haben. Nach Huggins ist die Wellenlänge der grünen Linie 5347 μμ, nach Thalén 5350 μμ. Huggins, sowie Thalén haben auch die schwächeren Linien gemessen, die in den übrigen Theilen des Spectrums unter der Wirkung von Inductionsfunken auftreten (39). Nach Hartley's Photographie scheinen auch im Ultraviolett noch mehrere Linien zu liegen, und H. Becquerel (39) hat eine Linie im Ultraroth aufgefunden.

Digitized by Google

Legirungen des Thalliums.

Das Thallium vereinigt sich leicht mit den meisten Metallen beim Zusammenschmelzen. Die Legirungen verändern sich meistens leicht an der Luft und werden von verdünnter Schwefelsäure angegriffen. Die Zinnlegirung SnTl ist beständig an der Luft. Viele sind weich und lassen sich mit dem Messer schneiden. Die Legirung aus 4 Thln. Thallium und 1 Thl. Antimon ist indessen härter als Letternmetall; die Legirungen aus Thallium und Wismuth mit Blei, bezw. mit Zinn oder mit Cadmium sind hart und spröde.

Aluminium-Thallium, Tl_2Al, entsteht durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen beider Metalle unter einer Boraxschicht. Die Legirung ist weicher als Thallium und verwandelt sich beim Erhitzen in ein Gemisch von Thonerde und Thalliumoxyd [CARSTANJEN (40)].

Antimon-Thallium, TlSb, durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der Metalle erhalten, bildet eine äusserst harte, krystallinische Legirung von grauem Bruch, welche mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte Antimonwasserstoff entwickelt.

Blei-Thallium, $PbTl_2$, ist sehr weich, bleifarbig, nicht krystallinisch. Die geschmolzene Legirung erstarrt bei über 250°. Verdünnte Schwefelsäure greift nur das Thallium an unter Wasserstoff-Entwicklung (CARSTANJEN).

Cadmium-Thallium, Tl_2Cd, ist silberweiss, krystallinisch, härter als Zink; löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; schmilzt bei 184° (CARSTANJEN).

Kalium-Thallium, KTl. Beide Metalle vereinigen sich unter Erglühen. Die krystallinische, silberglänzende Legirung zieht stark Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer sehr ätzenden Lauge. Sie zersetzt das Wasser mit Heftigkeit und lässt sich auch unter Petroleum nicht unzersetzt aufbewahren (CARSTANJEN).

Kupfer-Thallium-Legirungen erfolgen beim Eintragen von Thallium in geschmolzenes Kupfer, wobei sich immer viel Thallium verflüchtigt. Die an Thallium reichen Legirungen sind weiss, die mit geringem Gehalt an Thallium sind goldgelb. Die Legirung mit 5% Kupfer ist hart und kaum hämmerbar (CROOKES).

Die Legirung $CuTl_2$ erhält man durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile unter einer Boraxschicht bei beginnender Weissgluth. Dieselbe ist hell messinggelb und so weich, dass sie mit dem Messer schneidbar ist; die frische Schnittfläche ist gelb, an der Luft röthlich anlaufend. Verdünnte Schwefelsäure greift nur das Thallium an; Salpetersäure bringt die Legirung in Lösung, und aus derselben krystallisirt Thallonitrat (CARSTANJEN).

Magnesium-Thallium. Beide Metalle lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Die Legirungen sind leichter hämmerbar und dehnbar als Magnesium. Ihre Oxydirbarkeit wächst mit dem Gehalt an Thallium. Die Legirung mit 5% Thallium ist ziemlich beständig; die aus gleichen Theilen der Metalle bestehende bedeckt sich rasch mit zerfliesslichem Thalliumoxydul. Letztere lässt sich leicht entzünden und brennt mit weisser Flamme, indem sich ein schwarzer Rauch von Thalliumoxydul entwickelt und ein Magnesiaskelett zurückbleibt [CARSTANJEN, MELLOR (41)].

Natrium-Thallium, TlNa, ist weiss und krystallinisch. An der Luft bildet die Legirung bald eine ätzende Lauge. Sie zersetzt lebhaft Wasser, hält sich unter Petroleum unverändert.

Thallium-Amalgam, ist nach CROOKES krystallinisch. Die Legirung $HgTl_2$ ist butterweich und an der Luft unveränderlich [CARSTANJEN (40)]. Die Amalgame

Digitized by Google

Hg_5Tl_2 und $Hg_{10}Tl_2$ bilden sich durch directe Vereinigung der Metalle bei Luftabschluss, unter luftfreiem Wasser unter geringer Wärmeentwicklung; dieselben sind gegen Thallium elektronegativ [REGNAULT (42)].

Verbindungen mit Sauerstoff.

Man kennt zwei Oxyde, das Thalliumoxydul, Tl_2O, eine starke Base, welche sich wie ein Alkali verhält, und Thalliumoxyd, Tl_2O_3, eine viel schwächere, unlösliche Base, welche einigermaassen dem Manganoxyd ähnlich ist. Eine nicht ganz sicher festgestellte Thalliumsäure würde ein Analogon der Mangansäure sein.

Thalliumoxydul, Tl_2O, bildet sich durch direkte Oxydation von Thallium an der Luft, ziemlich rasch bei 100°. In höherer Temperatur, etwas unter Glühhitze, entsteht Thalliumoxyd, welches bei heller Rothgluth wieder in Oxydul übergeht (LAMY). Man erhält das Oxydul in reinem Zustande durch Erhitzen des Hydroxyduls bei Luftabschluss, wozu schon eine Temperatur von 100° genügt.

Das Thalliumoxydul ist ein schwarzes Pulver, welches die Feuchtigkeit anzieht und dadurch in gelbes Hydrat übergeht. Es schmilzt bei 300° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche Glas stark angreift unter Bildung eines Thalliumsilicats. Es löst sich in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. Auch Alkohol löst dasselbe, indem sich Thalliumalkoholat, $TlOC_2H_5$, bildet, eine farblose Flüssigkeit vom Vol.-Gew. 3·55. Dies ist, nächst dem Quecksilber, die specifisch schwerste aller Flüssigkeiten. Wasser verwandelt die Verbindung in Alkohol und Thalliumhydroxydul [LAMY (2)].

Die Bildungswärme des Thalliumoxyduls ist $Tl_2 + O = Tl_2O + 42{\cdot}24$ Cal., also erheblich geringer als die des Wassers (+ 69 Cal.). Dem entspricht es, dass das Thalliumoxydul durch Wasserstoff zu Metall reducirt wird. Auch Kohlenoxyd bewirkt bei Rothgluth diese Reduction. Durch Erhitzen mit Magnesiumpulver wird es nicht zu Metall reducirt [WINKLER (43)].

Thalliumhydroxydul, $TlOH$. Thallium löst sich leicht in lufthaltigem Wasser auf, besonders bei mässiger Wärme. Die Reaction, $Tl_2 + O + H_2O = 2TlOH$, gelöst, entwickelt + 42 Cal. LAMY empfiehlt, eine Lösung des Hydrats durch Zersetzen von gelöstem Thallosulfat mit der berechneten Menge Barytwasser herzustellen. Man kann auch das Thallooxalat durch Kalkwasser zersetzen. Bei allen diesen Reactionen muss man die Gegenwart von Kohlensäure möglichst vermeiden, da sich sonst leicht das Carbonat des Thalliumoxyduls bildet.

Die Lösung des Hydroxyduls ist farblos und reagirt stark alkalisch; sie greift beim Eindampfen das Glasgefäss an und bräunt Curcuma vorübergehend. Wenn man mit Thallium auf Curcumapapier schreibt, so erscheinen die Schriftzüge nach dem Anfeuchten des Papiers braun, verschwinden aber wieder nach einiger Zeit [ERDMANN (44)]. Kohlensäure wird leicht absorbirt; Schwefelwasserstoff bildet schwarzes unlösliches Sulfür.

Aus der Lösung scheiden sich beim Eindampfen lange, gelbliche prismatische Nadeln aus, welche in einem trocknem Raume oder bei 100° leicht Wasser verlieren und in schwarzes Oxydul übergehen, ohne ihre Gestalt zu verändern. WILLM hat gelbe, rhombische Krystalle von der Formel $Tl(OH) + H_2O$ erhalten.

Thalliumoxyd, Tl_2O_3. Geschmolzenes Thallium absorbirt Sauerstoff unter Wärmeentwicklung. Etwas unterhalb der Rothgluth bildet sich Thalliumoxyd. Bei höherer Temperatur entsteht ein Gemisch beider Oxyde, bei noch stärkerer Gluth

Digitized by Google

nur Oxydul (LAMY). Nach WÖHLER (45) wird Thalliumoxyd bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser durch einen starken galvanischen Strom auf dem als positive Elektrode benutzten Thalliumblech niedergeschlagen. Man kann ferner das Oxyd durch Entwässern des Thalliumhydroxyds erhalten. Nach WERTHER wird das Wasser aus diesem bei 115° vollständig ausgetrieben; jedoch findet dabei immer die Entwicklung von etwas Sauerstoff, eventuell auch die Aufnahme von etwas Kohlensäure statt. Nach WILLM (46) wird Thalliumchlorid-Ammoniak durch Wasser in Thalliumoxyd und Salmiak zersetzt:

$$Tl_2Cl_6 \cdot 6NH_3 + 3H_2O = 6NH_4Cl + Tl_2O_3.$$

Das Thalliumoxyd ist ein braunschwarzer, in Wasser unlöslicher Körper. Bei lebhafter Rothgluth wird Sauerstoff entwickelt und Thalliumoxydul gebildet. Nach CARNELLEY und O'SHEA (47) schmilzt es bei 759°. Schwefelsäure greift das Oxyd erst in der Wärme an, wobei Thallosulfat entsteht und Sauerstoff frei wird. Salzsäure löst das Oxyd schon in der Kälte als Chlorid auf; dabei entsteht aber immer etwas Chlorür unter Freiwerden von Chlor, besonders in der Wärme. Wasserstoff, sowie Kohlenoxyd reduciren das Oxyd zu Oxydul und weiter zu metallischem Thallium. Ein Gemisch von Thalliumoxyd und Schwefel entzündet sich durch den Schlag; ein Gemisch des Oxyds mit dem achten Theil Goldschwefel brennt beim Reiben ruhig ab [BÖTTGER (48)]. In trocknem Schwefelwasserstoffgas entzündet sich das Thalliumoxyd beim Erhitzen unter schwacher Explosion (CARSTANJEN). Beim Erhitzen des Oxyds in Ammoniakgas wird das letztere in erheblicher Menge absorbirt; eine bestimmte Verbindung ist aber nicht nachgewiesen.

Thalliumhydroxyd, $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ oder $TlO(OH)$, entsteht beim Fällen der Lösung des Chlorids mittelst eines Alkalis (LAMY). Metallisches Thallium, sowie Thalliumoxydul werden von feuchtem Ozon leicht angegriffen. Ein mit Thalliumoxydul imprägnirtes Papier wird bekanntlich von Ozon gebräunt (Nachweis von Ozon). Wenn ozonisirte Luft durch die Lösung des Oxyduls geleitet wird, so scheidet sich Thalliumoxydhydrat in braunen Flocken aus [SCHÖNBEIN (49)]. Wasserstoffsuperoxyd verwandelt Thallium in das Hydroxyd, im Ueberschuss des Reagens bewirkt es aber die Bildung von Oxydulhydrat unter Entwicklung von Sauerstoff. Nach WELTZIEN (50) liefert Wasserstoffsuperoxyd ein Gemisch von Thalliumhydroxyd und -hydroxydul. Viele andere Oxydationsmittel, wie übermangansaures Kalium, Chlorkalk und die Hypochlorite oxydiren das Oxydul zu Hydroxyd (SCHÖNBEIN). WILLM empfiehlt, die mit Alkali versetzte Lösung eines Thallosalzes mit Chlor zu behandeln. Bei der Elektrolyse einer neutralen oder ammoniakalischen Lösung von Thallisulfat oder -nitrat scheidet sich auf der positiven Platinelektrode braunes, pulverförmiges Thalliumhydroxyd ab (BÖTTGER, FLEMMING).

Das Thalliumhydroxyd stellt ein braunes Pulver dar, welches in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich ist; es ist eine schwache Base. Nach BIRNBAUM (51) enthält das über Schwefelsäure getrocknete Hydroxyd ein Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht. Wahrscheinlich verliert das Hydroxyd aber schon bei 60 bis 70° neben Wasser auch Sauerstoff, wobei andererseits Kohlensäure aufgenommen wird. Nach WERTHER ist die Entwässerung bei 115° vollständig, aber der Rückstand enthält Oxydul.

Das Hydroxyd löst sich leicht in Salzsäure zu Thalliumchlorid; in concentrirter Säure entwickelt sich indessen Chlor. Ebenso löst verdünnte Schwefelsäure ohne Zersetzung, concentrirtere unter Sauerstoff-Entwickelung. Schweflige Säure reducirt das Hydroxyd sofort unter Bildung von Thallosulfat; desgleichen

Digitized by Google

giebt arsenige Säure das Arseniat des Oxyduls. Weinsäure reducirt das Hydroxyd in der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäure, die Lösung enthält weinsaures und ameisensaures Thalliumoxydul. Oxalsäure wirkt erst bei anhaltendem Kochen reducirend; sie bildet zunächst unlösliches weisses Thallioxalat.

In einer warmen, concentrirten Lösung von Salmiak löst sich das Hydroxyd unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Thalliumchlorid-Ammoniak,

$$Tl_2O_3 \cdot H_2O + 6NH_4Cl = Tl_2Cl_6 \cdot 6NH_3 + 4H_2O.$$

Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser tritt die umgekehrte Reaction ein, und es scheidet sich schwarzes Oxyd aus (Willm).

Thalliumhydroxyd, $Tl_2(OH)_6$ oder $Tl_2O_3 + 3H_2O$. Das gewöhnliche Hydroxyd, $Tl_2O_3 \cdot H_2O$, löst sich in schmelzendem Kalihydrat mit gelber Farbe auf. Bei Behandlung der erstarrten Schmelze mit Wasser bleiben Krystalle des Hydrats $Tl_2O_3 \cdot 3H_2O$ zurück. Dieselben bilden eine leichte, braune, glänzende Masse von hexagonalen Platten. Das Hydrat zersetzt sich bei 340° noch nicht; es löst sich in verdünnten Säuren [Carnegie (52)].

Thalliumsäure. Nach Carstanjen (53) existirt eine der Mangansäure analoge Thalliumverbindung, die aber nur in Form von Salzen bekannt ist. Wenn man in eine concentrirte Kalilauge, in welcher frisch gefälltes Thalliumoxyd suspendirt ist, einen raschen Chlorstrom leitet, so färbt sich die Flüssigkeit tief violett, anscheinend infolge der Bildung von thalliumsaurem Kalium. Mineralsäuren bewirken in der Lösung unter Entwicklung von Sauerstoff die Bildung von Thalliumoxydulsalz. Auf Zusatz von Salzsäure fällt Thalliumchlorür aus, indem Chlor in Freiheit gesetzt wird. Nach Piccini (54) ist in der violetten Flüssigkeit Thalliumdioxyd, TlO_2, enthalten. Dies entsteht auch bei der Elektrolyse einer 30 proc. Kalilauge unter Anwendung eines Thalliumstäbchens als Anode.

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Thalliumsulfür, Tl_2S. Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Thallium und Schwefel entsteht nach Carstanjen ein schwarzes, sprödes Sulfür. Wenn man eine alkalische Thallosalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium versetzt, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus, welcher in Schwefelalkali unlöslich, in Mineralsäuren löslich ist. Auch aus essigsaurer Lösung wird das Sulfür gefällt. Das amorphe Sulfür schmilzt nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen und bildet nach dem Erkalten eine schwarze, krystallinische Masse, wie das durch direkte Vereinigung entstandene Produkt. Nach Hebberling (30) scheidet sich das Sulfür in blauschwarzen, sehr glänzenden mikroskopischen Tetraëdern aus, wenn man in eine schwach saure Lösung von Thallosulfat Schwefelwasserstoff leitet. Carstanjen hat durch Erhitzen einer alkalischen Thallosalzlösung mit Natriumthiosulfat das Sulfür als schwarzes, kry. tallinisches Pulver erhalten.

Das geschmolzene Thalliumsulfür hat das Vol.-Gw. 8 (Lamy). Das gefällte Sulfür oxydirt sich leicht an der Luft zu Thallosulfat; man muss es mit Schwefelwasserstoffwasser auswaschen. Bei längerem Erhitzen des geschmolzenen Sulfürs zersetzt es sich allmählich unter Abscheidung von Schwefel (Lamy); dies entspricht der verhältnissmässig geringen Bildungswärme. Es ist unlöslich in Ammoniak, Alkalien, Schwefelalkalien, Alkalicarbonaten und -Cyaniden, leicht löslich in Schwefelsäure und in Salpetersäure, etwas weniger leicht in Salzsäure und schwierig in Oxalsäure und in Essigsäure.

Digitized by Google

Thalliumsulfid, Tl_2S_3. Wenn Thallisalzlösungen mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so fällt ein Gemisch von Thalliumsulfür und Schwefel aus. CARSTANJEN (4) hat indessen das Sulfid dargestellt durch Zusammenschmelzen von Thallium mit überschüssigem Schwefel und Erhitzen des Produkts bei Luftabschluss, bis der Schwefelüberschuss verjagt worden ist. Es resultirt dann ein amorpher, schwarzer, leicht schmelzbarer Körper, welcher unterhalb 12° hart und spröde ist, oberhalb dieser Temperatur sich wie Pech zu Fäden ausziehen lässt. Verdünnte Schwefelsäure löst das Sulfid in der Wärme allmählich und ohne Abscheidung von Schwefel.

Durch Behandlung einer ammoniakalischen Lösung von Thalliumoxyd, die man aus einer mit weinsaurem Natrium versetzten Lösung eines Thallisalzes durch Uebersättigen mit Ammoniak erhält, mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff bildet sich ein brauner Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit zu einer metallisch glänzenden Kugel zusammenschmilzt. Dies ist nach STRECKER (55) ebenfalls Tl_2S_3.

Thalliumsulfürsulfid. Wenn eine Lösung von Thalliumchlorürchlorid mit Schwefelammonium versetzt wird, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, welcher leichter schmelzbar ist als das Sulfür und nach dem Erkalten grosse, grauschwarze Prismen bildet. Aehnliche Körper entstehen durch Zusammenschmelzen von Thalliumsulfür und -Sulfid oder von 1 Aequ. Thallium mit mehr als 1 und weniger als 3 Aequ. Schwefel. CARSTANJEN hat die Verbindungen $5Tl_2S \cdot 3Tl_2S_3$ und $Tl_2S \cdot Tl_2S_3$ dargestellt. Nach SCHNEIDER (56) entsteht ein Sulfid, Tl_6S_7 oder $Tl_2S \cdot 2Tl_2S_3$ durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Thallosulfat mit 6 Thln. Natriumcarbonat und 6 Thln. Schwefel und Behandeln des hierbei entstandenen Schwefelnatrium-Thalliumsulfids, $Na_2S \cdot Tl_2S_3$, mit Wasser. Es bildet ein dunkelbraunes, amorphes Pulver.

Thalliumsulfarsenit, $Tl_2S \cdot As_2S_3$. Wenn man Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Thallosulfat, die mit arseniger Säure versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert ist, leitet, so scheidet sich ein ziegelrother Niederschlag aus; ebenso, wenn eine ammoniakalische Lösung von Arsentrisulfür mit der ammoniakalischen Lösung eines Thallosalzes vermischt wird. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen, indem Arsensulfür sublimirt und geschmolzenes Thalliumsulfür zurückbleibt. Ammoniak oder fixe Alkalien lösen aus der Verbindung Arsensulfür auf, während Thalliumsulfür zurückbleibt [GUNNING (5)].

Kalium-Thalliumsulfid, $Tl_2S_3 \cdot K_2S$. Diese Verbindung entsteht nach SCHNEIDER (56) durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Thallosulfat mit 6 Thln. Schwefel und 9 Thln. Kaliumcarbonat. Dieselbe bildet nach Behandlung der Schmelze mit Wasser ein dunkelcochenillerothes Pulver, welches aus durchsichtigen, quadratischen Tafeln besteht, vom Vol.-Gew. 4·60. Der Körper ist an der Luft unveränderlich, schmilzt beim Erhitzen in einer Röhre zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich beim Glühen unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt zu Kaliumsulfid und Thalliumsulfür. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht der Körper unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff über in die Verbindung $Tl_2S \cdot K_2S$, welche erkaltend krystallinisch erstarrt. Dies Doppelsulfid ist beständig gegen Wasser und Alkalien, von Mineralsäuren wird es zersetzt. In Berührung mit Silbernitrat färben sich die Krystalle stahlblau, indem das Kalium und theilweise auch das Thallium allmälig durch Silbernitrat ersetzt wird.

Natrium-Thalliumsulfid, $Tl_2S_3 \cdot Na_2S$, wie die vorige Verbindung dargestellt, bildet ein leicht veränderliches, amorphes Pulver (SCHNEIDER).

Digitized by Google

Thalliumseleniür, Tl_2Se, entsteht durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in äquivalenten Mengen und bildet dann eine grauschwarze, spröde, krystallinische Masse (LAMY, CARSTANJEN). Durch Fällen einer Lösung von Thallocarbonat mit Selenwasserstoff hat F. KUHLMANN (57) den Körper in Form von grauen, glänzenden Blättchen erhalten.

Das Seleniür schmilzt bei 340°. An der Luft verliert dasselbe seinen Glanz und bedeckt sich mit einer schwarzen Schicht. Das gefällte Seleniür löst sich leicht in Schwefelsäure und in Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff. Salzsäure verwandelt es in Thalloselenit. Das geschmolzene Seleniür wird weniger leicht angegriffen.

Thalliumselenid. Beim Zusammenschmelzen von 1 Aequ. Thallium mit 2 bis 3 Aequiv. Selen tritt lebhafte Reaction ein. Die Masse bildet nach dem Erkalten grauschwarze gestreifte Prismen, welche dem Antimon gleichen. Die Zusammensetzung ist nicht näher festgestellt. Der Körper ist an der Luft weniger leicht veränderlich als das Seleniür. Er wird von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. Erst beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure unter Abscheidung von Selen und Bildung einer grünen Flüssigkeit (CARSTANJEN).

Ein Kupfer-Thallium-Selenid ist der Crookesit, ein blaugraues Mineral von der Härte des Kupferglanzes, Vol.-Gew. 6·9; es enthält 16·27 bis 18·55% Thallium, 44·21 bis 46·55% Kupfer, 1·44 bis 5·09 Silber, 0·63 bis 1·28 Eisen, 30·86 bis 32·10 Selen [NORDENSKJÖLD (58)].

Verbindungen mit Wasserstoff, Phosphor, Arsen.

Thalliumhydrür. HERAPATH (8) nimmt die Existenz eines Wasserstoffthalliums, welches mit grüner Flamme verbrenne, an. CROOKES hat den Körper nicht erhalten, weder durch Einwirkung von Säuren auf Thallium-Zink-Legirung, noch durch Glühen von Thallium im Wasserstoffstrom. Hierbei brennt zwar das austretende Gas mit schön grüner Flamme, aber wohl nur in Folge mechanisch mitgerissenen Metalles.

Thalliumphosphid. Verbindungen zwischen Phosphor und Thallium von bestimmter Zusammensetzung sind nicht bekannt. Die direkte Vereinigung von Phosphor und Thallium ist schwierig. CARSTANJEN hat keine Verbindung erzielen können; FLEMMING (24) hat durch Aufwerfen von Phosphorstückchen auf geschmolzenes Thallium eine dünne, schwarze Haut auf diesem hervorgebracht. Phosphor bedeckt sich in Thalliumoxydullösungen mit einem schwarzen Ueberzug, der aber wohl nur metallisches Thallium ist. Beim Erhitzen von Thallolösungen mit Phosphor im zugeschmolzenen Rohr entsteht eine schwarze Masse, vielleicht Phosphid, neben weissen kleinen Krystallen unter Bildung von phosphoriger Säure und etwas Phosphorwasserstoff (FLEMMING).

Aus einer ammoniakalischen Lösung von Thallosulfat wird nach CROOKES durch Phosphorwasserstoffgas Thalliumphosphid als schwarzes, an der Luft unveränderliches Pulver gefällt. Durch Reduction von Trithalliumphosphat mit Kohle oder mittelst Wasserstoffs hat CARSTANJEN kein Phosphid erhalten können.

Thalliumarsenid, TlAs, lässt sich nach CARSTANJEN durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der Bestandtheile darstellen. Es ist eine krystallinische Masse von geringer Härte. Sie kann leicht mit dem Messer geschnitten werden. Die frischen Schnittflächen sind silberweiss und sehr glänzend, laufen an der Luft aber bald gelb, dann blau an. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt

Digitized by Google

aus dem Körper Arsenwasserstoff, wobei ein schwarzes Pulver von Arsen und festem Arsenwasserstoff zurückbleibt.

Verbindungen mit den Halogenen.

Thalliumchlorür, TlCl, fällt auf Zusatz von Salzsäure zu Thalliumoxydulsalzlösungen als weisser, käsiger, sich bald in dichterem Zustande absetzender Niederschlag aus. Derselbe wird am Lichte violett, aber langsamer als Chlorsilber (HEBBERLING). Aus heisser Lösung krystallisirt das Chlorür in Würfeln. Dasselbe schmilzt bei 434° [CARNELLEY (59)] zu einer gelblichen, durchscheinenden Masse, welche beim Erkalten weiss wird. Es siedet nach CARNELLEY und WILLIAMS (60) zwischen 719 und 731°. Das Volumgewicht des geschmolzenen Chlorürs ist nach LAMY 7·02. Seine Dampfdichte ist von ROSCOE (61) zu 8·4 (berechnet 8·49) bestimmt worden. Es ist in Wasser schwer löslich. Ein Theil Chlorür erfordert zur Lösung bei 0° 504 Thle., bei 16° 377 Thle., bei 16·5° 359, bei 100° 63 Thle. Wasser (HEBBERLING). Die Lösungswärme beträgt nach THOMSON — 10·1 Cal. In salzsäurehaltigem Wasser ist es weit schwerer löslich als in reinem. Es ist unlöslich in Alkohol und fast unlöslich in Ammoniak (Unterschied von Chlorsilber). Heisse concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung von Thallosulfat. Durch oxydirende Mittel, wie Chlorwasser, Kaliumpermanganat und Salzsäure, Königswasser wird es in Chlorid, bezw. Chlorür-Chlorid übergeführt (WERTHER, WILLM, LAMY). Aluminium scheidet aus der wässrigen Lösung bei 90° metallisches Thallium aus [COSSA (15)].

Thalliumchlorür löst sich in den Lösungen von Eisenchlorid und Quecksilberchlorid, mit welchen Körpern es Doppelverbindungen bildet.

Das Doppelchlorid, $TlCl \cdot HgCl_2$, krystallisirt aus der Lösung in seideglänzenden, langen Nadeln. Es ist leichter flüchtig als Thalliumchlorür und färbt die Flamme des Bunsenbrenners prachtvoll grün (CARSTANJEN). Es giebt bei 120° Spuren, bei 200° alles Quecksilberchlorid ab. Beim Kochen mit Zink und Wasser geht alles Chlor in Lösung, Thallium und Quecksilber bleiben metallisch zurück (JÖRGENSEN).

Beim Eintragen von Thalliumchlorür in eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid entsteht ein zinnoberrother Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 \cdot 6TlCl$. Die Verbindung ist in heisser concentrirter Salzsäure löslich und krystallisirt daraus in kleinen, rothen Prismen, welche durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt werden [WÖHLER (63)].

Thalliumchlorür wird durch Behandlung mit concentrirter Chromsäurelösung in die Verbindung $CrO_2(OTl)Cl$, verwandelt, welche kleine, rothe Prismen bildet und durch Wasser in Thalliumchlorür und Chromsäure zerlegt wird [LEPIERRE und LACHAUD (64)].

Thalliumchlorid, $TlCl_3$ oder Tl_2Cl_6. Man behandelt Thallium oder Thalliumchlorür unter Wasser andauernd mit Chlor, bis eine Probe der Lösung nicht mehr von Platinchlorid (welches mit Thalliumchlorür einen unlöslichen gelben Niederschlag bildet) getrübt wird. Man verjagt dann das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom und concentrirt die Lösung im luftverdünnten Raum. Es bleibt eine farblose Krystallmasse von dicken Säulen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, zurück [WERTHER (65)].

Bei geeigneter Concentration können vorher lange, zerfliessliche Nadeln auskrystallisiren, deren Zusammensetzung nach WERTHER $Tl_2Cl_6 + 15H_2O$ ist.

WILLM (46) hat das Chlorid durch Behandlung von Thalliumchlorür mit

Digitized by Google

heissem Königswasser und Verdampfen der entstandenen Lösung in einer Chloratmosphäre erhalten. Bei nicht genügend langer Einwirkung des Königswassers bilden sich intermediäre Chlorverbindungen.

Frisch gefälltes Thalliumhydroxyd löst sich in kalter Salzsäure ohne Chlorentwicklung. Es kann aber leicht Reduction und Ausscheidung von Chlorür eintreten, wenn nicht auch Salpetersäure zugegen ist.

Das gewässerte Chlorid verliert sein Krystallwasser beim Erhitzen auf 50 bis 60°, wobei indess auch ein geringer Chlorverlust eintritt. Bei 100° wird mehr Chlor entwickelt, und es hinterbleibt ein Gemisch von Chlorür und intermediären Chloriden. LAMY will wasserfreies Thalliumchlorid durch Erhitzen des Chlorürs bis zu seinem Schmelzpunkt in einem Chlorstrome als braue Flüssigkeit, welche beim Erkalten farblos und krystallinisch wird, erhalten haben (vermuthlich Chlorür-Chlorid).

Das Thalliumchlorid ist zerfliesslich und sehr leicht in Wasser löslich. Die concentrirten Lösungen dissociiren sich merklich beim Verdünnen mit Wasser zu Thalliumhydroxyd und Salzsäure.

Durch Reductionsmittel, wie schweflige Säure, wird das Thalliumchlorid in Chlorür übergeführt. Wasserfrei vereinigt es sich mit Ammoniakgas zu der Verbindung $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ [WILLM (46)]. Nach NICKLÈS (66) verbindet es sich mit Aether zu einer gelben, rauchenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung

$$TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O \cdot HCl + H_2O.$$

Thalliumchlorürchlorid, Thalliumsesquichlorid, $3TlCl \cdot TlCl_3$ oder $Tl_4Cl_6 = 2Tl_2Cl_3$. Trockenes Thalliumchlorid verliert schon bei 100° Chlor. Wenn man die geschmolzene Masse stärker erhitzt, so entweicht weiter Chlor bis zur Hälfte des ursprüglichen Chlorgehalts. Die so erhaltene braune Flüssigkeit bildet nach dem Erkalten eine wenig lösliche, hellgelbe, krystallinische Masse (LAMY).

Man kann das Chlorürchlorid direkt durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Thallium erzeugen (LAMY).

Auf nassem Wege entsteht es nach WILLM durch Fällung einer gemischten Lösung von Thallo- und Thallisalz mit Salzsäure.

Wenn man Thalliumhydroxyd in kalter Salzsäure löst, so bilden sich oft weisse Krystallblätter, die aber nach WERTHER nicht die obige, sondern eine andere lose Verbindung von Chlorür und Chlorid sind. Auch wenn Thallium oder Thalliumchlorür in Königswasser gelöst und die Masse erhitzt wird, bis die Chlorentwicklung aufgehört hat und der Rückstand aus schwach angesäuertem Wasser umkrystallisirt wird [LAMY, CROOKES und CHURCH (67)], so entstehen nach WERTHER andere Doppelverbindungen, bald $3TlCl \cdot 4TlCl_3$, bald $TlCl \cdot 15TlCl_3$ neben $3TlCl \cdot TlCl_3$.

Das Thalliumchlorürchlorid bildet gelbe, hexagonale Blätter, welche luftbeständig sind. Es schmilzt zwischen 400 und 500° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche unter starker Zusammenziehung zu einer gelbbraunen Masse vom Vol.-Gew. 5·9 erstarrt (LAMY). In höherer Temperatur verliert es Chlor.

Es ist wenig löslich in Wasser; nach CROOKES bedarf 1 Thl. 380 Thle. Wasser von 15°, nach HEBBERLING 346 Thle. von 17° und 53 Thle. von 100° zur Lösung. Gegenwart von Salzsäure vermindert die Löslichkeit. Die Lösung zeigt sowohl die Reactionen der Oxydul- als auch die der Oxydsalze.

Beim Erhitzen des Sesquichlorids in Schwefelwasserstoffgas geht es unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Chlorwasserstoff in Thallium-

Digitized by

sulfür über (HEBBERLING). In Ammoniakgas erhitzt, wird es braun, schmilzt unter Ausgabe von Salmiakdämpfen und hinterlässt schliesslich geschmolzenes Thalliumchlorür. Nach CROOKES und CHURCH (67) findet die Reaction statt:

$$3Tl_4Cl_6 + 8NH_3 = 12TlCl + 6NH_4Cl + N_2.$$

Kalilauge zersetzt das Sesquichlorid, indem sich Thalliumchlorür, Hydroxyd und Chlorkalium bilden:

$$2Tl_4Cl_6 + 6KHO = Tl_2O_3 \cdot H_2O + 6TlCl + 6KCl + 2H_2O.$$

Thalliumchlorürchlorid, Thalliumbichlorid, $TlCl \cdot TlCl_3$ oder $TlCl_2$. Durch Erhitzen von Thallium oder Thalliumchlorür im Chlorstrom, so zwar, dass das Produkt immer dünnflüssig bleibt, entsteht nach LAMY eine hellgelbe, wenig hygroskopische (im Gegensatz zu den Produkten von WERTHER; s. oben) und leicht schmelzbare Masse, welche die angegebene Zusammensetzung zu haben scheint. In der Hitze entwickelt der Körper Chlor und geht in Sesquichlorid über.

Thalliumchlorid-Ammoniak, $Tl_2Cl_6 \cdot 6NH_3$. Ammoniak vereinigt sich direkt mit Thalliumchlorid bei mässiger Wärme. Leichter erhält man die Verbindung, wenn man alkoholische Ammoniaklösung zu in absolutem Alkohol suspendirtem Thalliumchlorid setzt. Man kann auch Thalliumhydroxyd mit concentrirter Salmiaklösung erhitzen, in welcher jenes sich unter Ammoniakentwicklung auflöst. Auf Zusatz von Ammoniak fällt dann ein reichlicher weisser Niederschlag aus. Man wäscht denselben erst mit wässrigem, dann mit alkoholischem Ammoniak, endlich mit absolutem Alkohol und trocknet im Vacuum.

Das Thalliumchlorid - Ammoniak kann als ein Thallammoniumchlorid

$$Tl\begin{cases} NH_3Cl \\ NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases}$$

angesehen werden. Das weisse, krystallisirende Pulver ist an der Luft unveränderlich, bildet aber mit Wasser sofort Salmiak und schwarzes Thalliumoxyd: $Tl_2Cl_6 \cdot 6NH_3 + 3H_2O = 6NH_4Cl + Tl_2O_3$. Der Hitze ausgesetzt, entwickelt der Körper Ammoniak, Salmiak und Stickstoff, indem Thalliumchlorür zurückbleibt. Er löst sich in Salzsäure und bildet damit nach WILLM (46)

Thalliumchlorid - Chlorammonium, $Tl_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl$. Dasselbe Doppelsalz, wahrscheinlich 4 Mol. Wasser enthaltend, entsteht nach RAMMELSBERG (68), wenn man Salmiak in der salzsauren Lösung von Thalliumoxyd auflöst. Die im Vacuum eingeengte Lösung giebt durchsichtige, grosse Krystalle, welche dem quadratischen System angehören und leicht in Wasser löslich sind. Aus der concentrirten Lösung fällt auf Ammoniakzusatz weisses Thalliumchlorid-Ammoniak (WILLM).

Ein zweites gewässertes Doppelchlorid, $Tl_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 4H_2O$, entsteht in Form farbloser rhombischer Prismen, wenn die Verbindung des Thalliumchlorids mit Aether einen Zusatz von Salmiak erhält [NICKLÈS (69)]. Das Salz ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol, wird am Sonnenlichte allmählich gelb und bedeckt sich mit braunem Hydroxyd.

Thalliumchlorid-Chlorkalium, $Tl_2Cl_6 \cdot 6KCl + 4H_2O$, durch Auflösen von Chlorkalium in der salzsauren Lösung von Thalliumhydroxyd und Eindampfen der Lösung in grossen, farblosen würfelähnlichen Krystallen erhalten [RAMMELSBERG (68)]. WILLM schreibt diesen quadratischen Krystallen die Formel $Tl_2Cl_6 \cdot 3KCl + 3H_2O$ zu.

Bei der Bereitung des vorigen Salzes hat RAMMELSBERG (70) auch farblose

Digitized by Google

monoklinische Krystalle von der Zusammensetzung $Tl_2Cl_6 \cdot 4KCl + 6H_2O$, welche im Vacuum $4H_2O$ verlieren, erhalten.

Thalliumchlorid-Cäsiumchlorid, $Tl_2Cl_6 \cdot 6CsCl + 4H_2O$, krystallisirt aus der gemischten Lösung der Componenten in farblosen Krystallen des quadratischen Systems, löslich in 36·4 Thln. Wasser von 17° und in 3 Thln. von 100° [GODEFFROY (71)]. Aehnlich ist das entsprechende Rubidiumdoppelchlorid.

Thallium-Kupferchlorid, $CuCl_2 \cdot Tl_2Cl_6$. Gemischte Lösungen von Kupferchlorid und Thalliumchlorid geben zwei verschiedene Arten von Krystallen, weisse Prismen und grüne, matte Krystalle, welche letzteren die obige Zusammensetzung haben (WILLM).

Thalliumbromür, TlBr. Metallisches Thallium wird von Brom nur schwierig angegriffen. Man erhält das Bromür durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure oder Bromkalium zu einer Thallosalzlösung. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der noch schwieriger löslich ist, als das Chlorür (WILLM). Das Bromür schmilzt bei 463° (CARNELLEY) zu einem gelbbraunen Liquidum, welches beim Erstarren hellgelb wird.

Thalliumbromid, Tl_2Br_6 oder $TlBr_3$. Wenn Brom zu in Wasser suspendirtem Thalliumbromür gesetzt wird, so tritt unter Freiwerden von Wärme Lösung ein. Die eingedampfte Lösung giebt im Vacuum eine gelbe, krystallinische, sehr zerfliessliche Masse, die nach und nach braun wird und Brom entwickelt. Das Bromid ist wenig beständig, äusserst leicht löslich und in wässriger Lösung ziemlich haltbar. Auch in Alkohol ist es löslich. Es verhält sich wie das Chlorid.

Thalliumbromürbromid, Thalliumsesquibromid, $Tl_2Br_6 \cdot 6TlBr$ oder Tl_2Br_3. Dieser Körper entsteht nach WILLM auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einem Gemisch von Thallo- und Thallisalz, oder durch Einwirkung von Bromür auf Bromidlösung, ferner durch Zersetzung von Thalliumbibromid, $TlBr_2$, durch eine kleine Menge Wasser:

$$6TlBr_2 = 2Tl_2Br_3 + Tl_2Br_6.$$

Der Körper bildet orangerothe, hexagonale Blätter, welche von Wasser in unlösliches Bromür und sich lösendes Bromid zersetzt werden.

$$2Tl_2Br_3 = TlBr_3 + 3TlBr.$$

Beim Erhitzen wird das Sesquibromid gelb, dann braun und schmilzt, wobei unter Entweichen von Brom ein Sublimat entsteht, welches in der Hitze braun, kalt gelb ist.

Thalliumbibromid, $Tl_2Br_6 \cdot 2TlBr$ oder $TlBr_2$. Wenn man zu einer siedenden Lösung von 1 Mol. Thalliumbromid 2 Mol. Thalliumbromür setzt, so krystallisiren beim Erkalten der Flüssigkeit lange, gelbe Nadeln aus, die bei 100° noch beständig sind und von Wasser in wenig lösliches Tl_2Br_3 und sich lösendes Thalliumbromid zersetzt werden. Durch schweflige Säure wird der Körper zu Bromür reducirt (WILLM).

Thalliumbromid-Ammoniak, $Tl_2Br_6 \cdot 6NH_3$, entsteht wie die analoge Chlorverbindung. Auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu einer concentrirten Lösung von Thalliumbromid in Alkohol fällt der Körper als weisses Pulver aus. Bei 100° wird dasselbe gelb und verliert in Folge von Brom- und Ammoniakverlust 11—12$ an Gewicht. Bei stärkerem Erhitzen bleibt schliesslich Thalliumbromür zurück. Wasser zerstört den Körper sofort unter Bildung von schwarzem Thalliumoxyd [WILLM (46)].

Thallium-Ammoniumbromid, $Tl_2Br_6 \cdot 2NH_4Br$. Auf Zusatz von Am-

Digitized by Google

moniak zu einer Lösung von Thalliumbromid hat WILLM lange, gelbe Nadeln erhalten, welche 10 Mol. Wasser enthalten. Nach NICKLÈS entstehen diese Krystalle durch Lösen der Verbindung von Thalliumbromid mit Aether, $Tl_2Br_6 \cdot 3C_4H_{10}O$, in Bromammoniumlösung. Er schreibt denselben jedoch nur $8H_2O$ zu. Die Krystalle verwittern an der Luft und geben im Vacuum bei 100° leicht ihr Wasser ab. NICKLÈS hat ferner auf dieselbe Weise rhombische Tafeln von der Zusammensetzung $Tl_2Br_6 \cdot 2NH_4Br + 4H_2O$ erhalten.

Thallium-Kaliumbromid, $Tl_2Br_6 \cdot 2KBr + 4H_2O$, ist von NICKLÈS wie das entsprechende Salz Ammoniumsalz dargestellt worden, mit welchem es isomorph ist. Die Krystalle schmelzen bei 100°.

Das Doppelbromid, $Tl_2Br_6 \cdot 3KBr + 3H_2O$, entsteht nach RAMMELSBERG (68), wenn man Thalliumbromür mit Bromwasser digerirt und die farblose Lösung mit Bromkalium vermischt. Es bilden sich schwach gelbliche, reguläre Krystalle des Salzes.

Thalliumjodür, TlJ, fällt auf Zusatz von Jodkalium aus Thallosalzlösung als citronengelber Niederschlag, umso dunkler gelb, orange bis roth, je concentrirter und wärmer die Lösung ist. Unter Umständen scheidet sich das Salz auch gelbgrün aus. Man kann demnach drei allotropische Modifikationen des Jodürs unterscheiden, die gelbe, rothe und grüne. Die letzteren verwandeln sich mit der Zeit in das gelbe Jodür. Wenn das gelbe Jodür erhitzt wird, so geht es bei 190° in die rothe Form über, schmilzt dann zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrt (HEBBERLING). Thalliumjodür ist etwas löslich in heisser Kalilauge. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung glänzende Blättchen des rothen Jodürs ab (WILLM). Auch aus einer heissen Lösung des Jodürs in Kaliumacetat krystallisirt es in orangerothen Würfeln und Octaëdern aus (WERTHER). Das rothe Jodür wird immer nach einigen Stunden gelb.

Die grüne Modifikation entsteht hauptsächlich unter Einfluss des Sonnenlichtes. Frisch gefälltes gelbes Jodür wird, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, alsbald schön grün und krystallinisch. Dies Jodür ist in heissem Wasser etwas löslicher als das gelbe. Aus der Lösung krystallisirt es beim Erkalten in stark lichtbrechenden grünen mikroskopischen Krystallen. Das grüne Jodür geht auch allmählich in die gelbe Form über, rasch, wenn es in jodhaltigem Wasser oder in Jodkaliumlösung erhitzt wird, nicht aber bei Anwendung von reinem Wasser. Bei starkem Erhitzen wird es roth [KNÖSEL (72)].

Das gewöhnliche gelbe Jodür schmilzt bei 190°, sublimirt dann etwas schwierig in zarten, rothen, durchsichtigen Krystallen, welche allmählich wieder gelb und undurchsichtig werden. Nach CARNLLLEY schmilzt es bei 446° und siedet bei 806 bis 814°. Das Vol.-Gew. des geschmolzenen Jodürs ist 7·056 (LAMY).

Es ist sehr wenig löslich in Wasser. Folgende wenig unter einander übereinstimmende Zahlen werden angegeben. 1 Thl. löst sich bei 13·5° in 20000 Thln. Wasser (WERTHER), bei 15° in 4450 Thln. (CROOKES), bei 16° in 16000 Thln. (LAMY), in 11680 Thln. (HEBBERLING), bei 20° in 11950 (WERTHER), bei 23° in 10000 Thln. (Ders.), bei 45° in 5400 Thln. (Ders.), bei 100° in 840 Thln. (CROOKES), in 800 Thln. (HEBBERLING). Noch weniger ist es löslich in Essigsäure, sowie in Jodkaliumlösung. Alkohol löst Spuren des Jodürs auf. Verdünnte Schwefel-, sowie Salzsäure, auch verdünnte Alkalien sind ohne Einwirkung auf das Jodür. Verdünnte Salpetersäure macht in der Wärme Jod daraus

Digitized by Google

frei. Chlor und Königswasser bewirken Lösung ohne Ausscheidung von Jod; es entsteht hierbei vielleicht ein Thalliumchlorojodür (WILLM). Mit Cyankalium geschmolzen, wird es zu Thallium reducirt (WERTHER).

Thalliumjodid, Tl_2J_6 oder TlJ_3. Durch Behandlung von Thallium mit ätherischer Jodlösung im Ueberschuss hat NICKLÈS (62) eine braune Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich nach und nach braune Nadeln absetzen, die vielleicht Tl_2J_6 sind. Der Körper ist leicht zersetzlich in Jod und gelbes Jodür.

Thalliumjodürjodid, Tl_7J_9 oder $TlJ_3 \cdot 6TlJ$, entsteht nach JÖRGENSEN durch Verdampfen einer Lösung von Thalliumjodür in Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Jod bei 70° in Form brauner, kleiner, rhombischer Krystalle. Derselbe Körper entsteht ferner durch Digeriren von Jodür mit einer ätherischen Jodlösung. Beim Erwärmen zerfällt der Körper leicht in Jod und gelbes Jodür; bei 110° ist die Zersetzung vollständig. Siedender Alkohol löst Jod aus der Verbindung und lässt Jodür zurück; ebenso wirkt Jodkaliumlösung. Das Jodid hat nach JÖRGENSEN (62) vielleicht die Zusammensetzung Tl_3J_4 oder $TlJ_3 \cdot 5TlJ$.

Thalliumjodürjodid, Thalliumsesquijodid, Tl_2J_3 oder $TlJ_3 \cdot 3TlJ$, hat KNÖSEL durch andauerndes Erhitzen von gelbem Jodür mit überschüssigem Jodwasser in Form glänzender schwarzer Nadeln erhalten. Die Krystalle zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen. Sie sind in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol; durch siedenden Alkohol werden sie zersetzt.

Ammonium-Thalliumjodid, $Tl_2J_6 \cdot 2NH_4J$, bildet nach NICKLÈS (69) rothe Tafeln. Es wird durch Wasser unter Freiwerden von Jod zersetzt. Bei 100° wird es unter Verlust von 4 At. Jod schwarz.

Kalium-Thalliumjodid, $Tl_2J_6 \cdot KJ$ (nach JOHNSON $TlJ_3 \cdot KJ + 2H_2O$), entsteht durch Behandlung von Thalliumjodür mit einer siedenden alkoholischen Lösung von Jod und Jodkalium. Beim Eindampfen der Lösung krystallisiren grosse, granatroth durchscheinende, fast schwarze Würfel aus. Dieselben geben ein zinnoberrothes Pulver; sie lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren. An trockner Luft halten sie sich unverändert; Wasser zerlegt sie in Jod, Thalliumjodür und Jodkalium. Auch beim Erhitzen auf 50 bis 60° tritt Zersetzung ein, die bei 100° vollständig ist [WILLM (46)].

Ein anderes Doppeljodid, $Tl_2J_6 \cdot 3KJ + 3H_2O$, ist von RAMMELSBERG (68) dargestellt worden durch Einwirkung einer wässrigen jodhaltigen Lösung von Jodkalium auf Thalliumjodür. Es bildet schwarze, sehr glänzende, roth durchscheinende Würfel und Oktaëder, welche ein rothes Pulver geben. Sie sind löslich in Alkohol und werden von Wasser, ebenso durch Erwärmen zersetzt.

Thalli-Cuprijodid-Ammoniak, $CuJ_2 \cdot Tl_2J_6 \cdot 8NH_3$. Wenn die rothgelbe Lösung von Thalliumjodür in mit Jod versetzter Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak schwach übersättigt und dann in Antheilen in eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat-Ammoniak gegeben wird, so fällt dies Doppelsalz in glänzenden, braunrothen, langen Nadeln aus. Dieselben müssen mit Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden. Beim Erhitzen des Salzes auf 120° bleibt Thalliumjodür und Kupferjodür zurück. Die Verbindung wird von Wasser allmälig zersetzt, auch von Ammoniakwasser, worin sie theilweise löslich ist. Sie ist mit grüngelber Farbe in Alkohol löslich. Beim Erwärmen mit Zink und Wasser geht alles Jod in Lösung, während Kupfer und Thallium metallisch zurückbleiben [JÖRGENSEN (62)].

Thalliumfluorür, TlFl. Man löst Thallocarbonat in Flusssäure, verdampft

Digitized by Google

die Lösung zur Trockne, um überschüssige Säure zu verjagen und löst den Rückstand wieder in Wasser. Aus der Lösung krystallisiren farblose, sehr glänzende reguläre Octaëder und Würfel-Octaëder [Büchner (73)]. Nach Kuhlmann (74) entsteht das Fluorür durch Erhitzen des Oxyduls in Fluorwasserstoffgas als weisses, glänzendes Sublimat. Die Krystalle werden durch das Sonnenlicht rasch geschwärzt. Ein Theil löst sich in 1·25 Thln. Wasser von 15°, noch leichter in heissem Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch. In Alkohol ist es etwas löslich.

Wasserhaltiges Fluorür, $2TlFl + H_2O$, ist beim Verdampfen der Lösung von Thalliumoxydul oder Carbonat in Flussäure in Form farbloser monokliner Tafeln erhalten worden. Diese Verbindung ist zerfliesslich und greift das Glas stark an. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle Wasser und Fluorwasserstoff, schmelzen dann und sublimiren theilweise (Kuhlmann, Willm).

Fluorwasserstoff-Thalliumfluorür, $TlFl \cdot HFl$, bildet sich, wenn man eine Lösung von Thalliumfluorür in Flusssäure über Schwefelsäure verdunsten lässt. Farblose, sehr glänzende Würfeloctaëder, die bei 100° noch beständig sind. In höherer Temperatur tritt Zersetzung in Thalliumfluorür und Fluorwasserstoff ein. Es löst sich in 1 Thl. Wasser; die Lösung reagirt sauer (Büchner).

Thalliumfluorid. Aus der Lösung von Thallinitrat wird durch Flusssäure ein dunkelolivgrüner Niederschlag gefällt, welcher in Wasser und in kalter Salzsäure unlöslich ist. Beim Erhitzen wird der Körper braun, schmilzt zu einer orangegelben Masse, welche beim Erkalten weiss wird; bei stärkerem Erhitzen tritt Verflüchtigung ein. Derselbe Körper entsteht durch Digestion von Thalliumhydroxyd mit Flusssäure (Willm).

Thalliumsiliciumfluorür, Tl_2SiFl_6, entsteht durch Auflösen von Thalliumoxydul oder Carbonat in Kieselfluorwasserstoffsäure. Aus der Lösung krystallisiren regelmässige, farblose Octaëder (Werther), die nach Kuhlmann 1 Mol. H_2O enthalten. Das Kieselfluorthallium ist in Wasser sehr löslich. Nach Kuhlmann ist es ohne Zersetzung flüchtig. Aus der sauer reagirenden wässrigen Lösung fällt Ammoniak eine weisse, flockige Masse.

Sauerstoffhaltige Salze.

Thallochlorat, chlorsaures Thalliumoxydul, $TlClO_3$, bildet sich beim Auflösen des Metalles in wässriger Chlorsäure. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten lange, farblose, wenig lösliche Nadeln des Salzes aus [Crookes (75)]. J. Muir (76) hat dasselbe durch Fällen einer Lösung von Thalliumsulfat mit Bariumchlorat und Verdampfen der Lösung in Form undurchsichtiger, mikroskopischer Krystalle erhalten. Die Lösung des Salzes wird beim Erhitzen gelb, indem Chlorsauerstoffverbindungen frei werden.

Das Chlorat hat das Vol.-Gew. 5·5047. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2·80 Thle., bei 20° 3·92 Thle., bei 50° 12·67 Thle., bei 80° 33·65 Thle., bei 100° 57·31 Thle. Salz. Das Chlorat kann in der Feuerwerkerei zur Erzeugung einer schön grünen Flamme benutzt werden.

Nach Crookes scheidet sich aus der beim Erhitzen gelb gewordenen Lösung des Thallochlorats das Salz, $Tl_2O_3 \cdot Cl_2O_5 + 2H_2O$ (oder $TlClO_4 + H_2O$), in farblosen Krystallen aus. Dasselbe wird durch Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von braunem Thalliumoxydhydrat zersetzt.

Thalloperchlorat, $TlClO_4$, entsteht beim Auflösen von Thallium in

Digitized by Google

wässriger Ueberchlorsäure oder durch Wechselzersetzung von Thallosulfat und Bariumperchlorat. Aus der Lösung krystallisiren durchsichtige, rhombische Prismen, welche isomorph mit Kalium- und Ammoniumperchlorat sind. Vol.-Gew. 4·844 bei 15°. Das Salz löst sich in 10 Thln. Wasser von 15°, in 0·6 Thln. bei 100°. Es zersetzt sich bei etwa 350°, indem es Thalliumchlorür hinterlässt [Roscoe (77)]. Nach Carnelley und O' Shea (47) schmilzt es bei 501°.

Thallobromat, $TlBrO_3$, fällt auf Zusatz von Kaliumbromat zu Thallonitratlösung als weisser Niederschlag aus, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich lebhaft und hinterlässt einen schwarzen Rückstand [Oettinger (78)].

Thallojodat, $TlJO_3$, entsteht in ähnlicher Weise wie das vorige Salz. Das weisse Pulver ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich; es krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Es löst sich in Ammoniak, sowie in den heissen Mineralsäuren. Beim Erhitzen zerfällt das Salz unter Entwicklung von Jod und Sauerstoff; der alkalisch reagirende Rückstand ist ein Gemenge von Thalliumjodür und -Oxydul [Rammelsberg (79)].

Thallijodat, $Tl_2(JO_3)_6 + 3H_2O$, bildet sich als unlösliches, graues Pulver, wenn frisch gefälltes Thalliumhydroxyd mit Jodsäurelösung erhitzt wird. Es ist schwer löslich in Salpetersäure. Beim Erhitzen für sich wird es weiss, dann gelb, entwickelt Sauerstoff und Jod und hinterlässt ein Gemenge von Jodür und Oxydul (Rammelsberg).

Thalloperjodat. Beim Mischen der Lösungen von Thalliumoxydul und Ueberjodsäure oder von Thallonitrat und Kaliumperjodat fällt ein weisser Niederschlag aus, welcher beim Trocknen gelb wird. Der in Salpetersäure unlösliche Körper ist nach Rammelsberg ein Gemisch von Thallo- und Thalliperjodat.

Thalliperjodat, $3Tl_2O_3 \cdot J_2O_7 + 30H_2O$ (?), entsteht nach Rammelsberg als hellbraunes, unlösliches Pulver, wenn Thalliumhydroxyd mit wässriger Ueberjodsäure erhitzt wird. Es wird durch Alkali zersetzt, anscheinend unter Bildung eines basischen Salzes.

Thallonitrat, $TlNO_3$. Thallium, und ebenso dessen Oxydul und Carbonat, löst sich leicht in Salpetersäure. Aus der Lösung krystallisirt das Nitrat wasserfrei in schönen, mattweissen, rhombischen Prismen, welche nicht isomorph mit Kaliumnitrat sind. Das Salz schmilzt bei 205° zu einem durchsichtigen Glase. Stärker erhitzt giebt es weisse Dämpfe aus, und es bleibt schliesslich eine schwarze Masse zurück, welche nach Carstanjen aus Thalliumoxyd und Thallonitrit besteht. Das Vol.-Gew. des krystallisirten Salzes ist nach Lamy 5·55, das des geschmolzenen 5·80. Ein Theil löst sich in 10·3 Thln. Wasser von 18°, in 2·3 Thln. von 58°; bei 107° enthält die gesättigte Lösung 0·17 Thle. Wasser auf 1 Thl. Salz (Lamy). Es ist unlöslich in Alkohol, löslich in Salpetersäure unter schwacher Wärmeentwicklung. Dabei bildet sich nach Ditte (90) ein saures Salz. In Berührung mit überschüssigem, neutralem Salz hat die Lösung die constante Zusammensetzung $Tl_2NO_3 \cdot 3HNO_3$. Beim Verdünnen mit Wasser fällt neutrales Salz aus.

Thallinitrat, $Tl_2(NO_3)_6 + 12H_2O$. Aus der concentrirten Lösung von Thalliumoxyd in Salpetersäure scheiden sich allmählich farblose Rhomboëder aus. Dieselben sind sehr zerfliesslich. Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung von braunem Oxyd; beim Erhitzen tritt schon unterhalb 100° Zerfall ein. Nach Strecker hat das Salz $Tl(NO_3)_3$ 6, nach Willm (46) 8 Mol. Krystallwasser.

Thallothiosulfat, unterschwefligsaures Thalliumoxydul, $Tl_2S_2O_3$, fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine concentrirte Thallo-

Digitized by Google

salzlösung mit Natriumthiosulfat zersetzt wird. Es ist in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in Tafeln, isomorph mit Kaliumthiosulfat [CROOKES, HEBBERLING (30)].

Natrium-Thallothiosulfat, $3Na_2S_2O_3 \cdot 2Tl_2S_2O_3 + 10H_2O$, scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung von Thalliumchlorür in Natriumthiosulfatlösung in Form langer, weisser, seideglänzender Nadeln aus. Das Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser und bildet bei stärkerem Erhitzen Natriumsulfat, Natriumsulfid und Thalliumsulfür [WERTHER (29)].

Thallohyposulfat, Thallodithionat, $Tl_2S_2O_6$, bildet nach WERTHER, durch Verdampfen der Lösung von Thalliumoxydul in wässriger Unterschwefelsäure erhalten, glänzende, sehr leicht lösliche Tafeln, welche wahrscheinlich isomorph mit Kaliumdithionat sind, jedoch Hemiëdrie zeigen. Bei gelindem Erwärmen des Salzes entweicht schweflige Säure.

Thallotrithionat, $Tl_2S_3O_6$, ist von BEVAN (81) durch Verdunsten einer Lösung von Thallocarbonat in Trithionsäure dargestellt worden. Es bildet farblose, dem Kaliumsalz isomorphe Nadeln, die nicht beständig sind.

Thallosulfit, Tl_2SO_3, wird aus Thallosulfatlösung durch Natriumsulfit als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich aus warmem Wasser umkrystallisiren lässt. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 3·34 Thle. Sulfit. Sein Vol.-Gew. ist 6·427 bei 20° [SEUBERT und ELTEN (82)].

Thallosulfat, schwefelsaures Thalliumoxydul, Tl_2SO_4. Das neutrale Sulfat entsteht durch Auflösen von Thallium in Schwefelsäure oder durch Neutralisiren dieser Säure mit Thalliumoxydul oder Thallocarbonat; ferner durch Zersetzung von Thalliumchlorür mit concentrirter Schwefelsäure. Es krystallisirt in schönen, rhombischen Prismen, welche wasserfrei und isomorph mit Kaliumsulfat sind. Ihr Vol.-Gew. ist 6·6, das des geschmolzenen Salzes 6·77 (LAMY). Das Atomvolumen ist nach SCHRÖDER (27) 37·2, identisch mit dem des Ammoniumsulfats. Das Sulfat schmilzt ohne Zersetzung und bildet erkaltet ein durchsichtiges Glas. Vor der Gebläselampe erhitzt, verflüchtigt es sich [BOUSSINGAULT (43)]. Nach CARSTANJEN entwickelt es bei starkem Erhitzen schweflige Säure und geht in Thalliumoxyd über. Durch Schmelzen mit Cyankalium wird es zu Sulfür reducirt. Im Wasserstoffstrom erhitzt, bildet es eine nach dem Erkalten schwarze Masse, welche Thallium, Thalliumsulfür und unzersetztes Sulfat enthält.

Ein Theil Thallosulfat löst sich

bei	15°	in	21·1	Thln.	Wasser	(CROOKES)
„	18°	„	20·8	„	„	(LAMY)
„	62°	„	8·7	„	„	„
„	100°	„	5·4	„	„	(CROOKES)
„	101·2°	„	5·2	„	„	(LAMY).

Es löst sich in Kalilauge und krystallisirt wieder aus der Lösung. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Thalliumoxyd, Tl_2O_3, verwandelt. Beim Schmelzen mit Salpeter und Kaliumchromat wird es in das krystallisirende Doppelsalz, $Tl_2CrO_4 \cdot K_2CrO_4$, übergeführt [LEPIERRE und LACHAUD (64)].

Thalliumbisulfat, $TlHSO_4 + 3H_2O$, scheidet sich als weisses, amorphes Pulver aus einer Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von wenig Wasser (CARSTANJEN). Aus stark schwefelsauren Lösungen des neutralen Sulfats scheidet sich nach langem Stehen das saure Salz in kurzen, dicken Prismen aus [OETTINGER (78)]. Nach LAMY entsteht es bei 400° aus dem neutralen Salz unter Entwicklung von Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid.

Digitized by Google

CARSTANJEN giebt an, dass das saure Sulfat beim Erhitzen ruhig schmilzt und dann plötzlich unter Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen in das neutrale Salz übergeht.

Das Thallosulfat bildet mit den Sulfaten der Magnesiumreihe Doppelsalze, welche mit 6 Mol. Wasser krystallisiren und mit den entsprechenden Kaliumdoppelsalzen isomorph sind. Ebenso bildet es, wie das Kaliumsulfat, mit den Sesquioxydsulfaten der Thonerdereihe regulär krystallisirende Alaune.

Magnesium-Thallosulfat, $Tl_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$, scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung der gemischten Salzlösungen in monoklinischen Krystallen aus [WILLM und WERTHER (84)]. Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich, krystallisirt aber nicht leicht aus den Lösungen. Es schmilzt unterhalb Rothgluth. Auf analoge Weise entsteht das Zinkdoppelsalz.

Aluminium-Thallosulfat, Thalliumalaun, $Tl_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, krystallisirt in Oktaëdern und Würfel-Oktaëdern aus den gemischten Lösungen der Salze. COSSA (85) hat das Salz durch andauernde Berührung von Aluminium mit Thallosulfatlösung erhalten.

Ceroxyd-Thallosulfat. Das Salz, $3Tl_2SO_4 \cdot Ce_2(SO_4)_3$, fällt nach ZSCHIESCHE (86) als krystallinisches Pulver beim Mischen der Salzlösungen aus. Beim Erhitzen einer verdünnten Thallosulfatlösung mit überschüssigem Cersulfat bildet sich das krystallinische Salz, $Tl_2SO_4 \cdot Ce_2(SO_4)_3 + 2H_2O$. Diesen Salzen entsprechen analoge Kaliumverbindungen.

Didymoxyd-Thallosulfat existirt in zwei den vorigen analogen Verbindungen (ZSCHIESCHE).

Kupfer-Thallosulfat, $CuSO_4 \cdot Tl_2SO_4 + 6H_2O$, bildet blassgrüne, monoklinische Krystalle, zersetzt sich mit Wasser. Es verliert bei 100° $4H_2O$, bei 150° $5H_2O$, bei 185° $6H_2O$ [WILLM (46)].

Thalliumoctosulfat, $Tl_2S_8O_{25}$, entsteht wie das entsprechende Kaliumsalz durch Erhitzen des normalen Sulfats mit Schwefelsäureanhydrid. Es wird durch Erhitzen auf 60° von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid befreit. Durch stärkeres Erhitzen entsteht Thalliumpyrosulfat [R. WEBER (88)].

Thallisulfat, schwefelsaures Thalliumoxyd, $Tl_2(SO_4)_3$. Das wasserfreie Salz bildet sich nach WILLM (46) beim Kochen einer Lösung von Thallosulfat mit Bleisuperoxyd oder Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich Krystalle aus, die man mit sehr wenig Wasser wäscht und im Vacuum trocknet. Wasser zersetzt die Krystalle in Schwefelsäure und braunes Thalliumoxyd. Beim Erwärmen geht das Salz unter Entwicklung von Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff in Thallosulfat über.

Das gewässerte Thallisulfat, $Tl_2(SO_4)_3 + 7H_2O$, erhält man nach STRECKER (87) durch Verdunsten einer Lösung von Thalliumoxyd in verdünnter Schwefelsäure in Form kleiner Blättchen, welche schon durch kaltes Wasser zersetzt werden. Beim Erhitzen auf 220° verlieren die Krystalle etwa $6H_2O$; in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein, und es bleibt Thallosulfat zurück.

Basisches Thallisulfat, $Tl_2(OH)_2(SO_4)_2$. Man löst Thalliumhydroxyd in heisser, verdünnter Schwefelsäure auf. Beim Erkalten krystallisiren feine, farblose Nadeln des Salzes, welche 4 Mol. Wasser enthalten. Aus der Mutterlauge scheiden sich durchsichtige Prismen von Thallo-Thallisulfat aus und ein weisses, amorphes Pulver, welches das basische Salz, $Tl_2(OH)_2(SO_4)_2 + 2H_2O$, bildet. Dies letztere Salz fällt auch auf Zusatz von Schwefelsäure zu den letzten Mutterlaugen aus. Beide basische Sulfate geben bei 100° Wasser aus und zer-

Digitized by Google

fallen in höherer Temperatur, indem Thallosulfat zurückbleibt. Durch Wasser werden die Salze unter Abscheidung von braunem Oxyd zersetzt (WILLM).

Thallo-Thallisulfat, $2Tl_2SO_4 \cdot 3Tl_2(SO_4)_3 + 25H_2O$, scheidet sich aus der Mutterlauge von der Krystallisation des basischen Salzes, $Tl_2(OH)_2(SO_4)_2 + 4H_2O$, aus. Die prismatischen Krystalle verwittern allmählich (WILLM).

Kalium-Thallisulfat, $K_2SO_4 \cdot Tl_2(SO_4)_3$ oder $Tl_2(SO_4)_2(SO_4K)_2$. Beim Mischen einer sauren Lösung von Thallisulfat mit Kaliumbisulfat scheiden sich nach und nach Krystallkrusten dieses Salzes aus, welche in verdünnter Schwefelsäure etwas löslich sind und von Wasser unter Braunfärbung zersetzt werden (STRECKER).

Natrium-Thallisulfat, $Na_2SO_4 \cdot Tl_2(SO_4)_3$, bildet, in gleicher Weise dargestellt, farblose Nadeln.

Thalloselenit, selenigsaures Thalliumoxydul, Tl_2SeO_3. Das neutrale Salz entsteht durch Oxydation von Selenthallium mittelst Salpetersäure oder durch Sättigen von seleniger Säure mit Thallocarbonat. Es bildet leicht schmelzbare, glimmerartige Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und in Aether unlöslich sind. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Das saure Salz, $TlHSeO_3$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung des Selenits auf Zusatz von Weingeist. Das saure Salz ist noch leichter in Wasser löslich als das neutrale (KUHLMANN).

Thalloseleniat, Tl_2SeO_4, wird durch Sättigen wässriger Selensäure mit Thalliumoxydul erhalten; auch durch Auflösen von Thallium in Selensäure, wobei Wasserstoff entweicht; dabei scheidet sich auch Selen ab, aber die Lösung enthält kein Selenit (OETTINGER). Das Salz krystallisirt in langen, farblosen Prismen, isomorph dem Kaliumsulfat. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in Alkohol und Aether [KUHLMANN (89)].

Thallobiseleniat, $TlHSeO_4 + 3H_2O$, entsteht nach OETTINGER, wenn die warme, concentrirte Lösung des neutralen Seleniats mit einem Ueberschuss von Selensäure versetzt wird. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt neben neutralem das saure Salz in Formen, die von jenem verschieden sind. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Das Thalloseleniat bildet mit Zinkseleniat ein Doppelsalz.

Thallotellurat. Nach CLARKE (90) wird Thallium von concentrirter Tellursäure nicht angegriffen. Auf Zusatz von Ammoniumtellurat zu Thallonitratlösung fällt ein weisser, käsiger Niederschlag aus. Das bei 100° getrocknete Salz hat das Vol.-Gew. 5·687 bei 22°. Bei 180° wird es strohgelb, indem es 1·46 § Wasser verliert. Das Vol.-Gew. beträgt alsdann 6·742 bei 16°. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz und geht über in Thallotellurit, welches in der Hitze schwarz, nach dem Erstarren citrongelb ist.

Thalloorthophosphat, Tl_3PO_4. Auf Zusatz einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Binatriumphosphat, Na_2HPO_4, zu gesättigter Thallosulfatlösung fällt das Salz in seideglänzenden Krystallen aus. Das Thallium wird indessen nicht vollständig gefällt, sondern die Lösung enthält nach RAMMELSBERG das Doppelsalz Thallium-Ammoniumphosphat. Man erhält das Phosphat ferner durch Sättigen einer Lösung von Phosphorsäure mit Thallocarbonat. Aus der Lösung scheiden sich zunächst Krystalle des Trithallophosphats aus, dann solche eines Doppelsalzes von Bi- und Monothallophosphat [RAMMELSBERG (91)]. LAMY (2) hat das Salz durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Thallometaphosphat mit 2 Mol. Thallocarbonat dargestellt; indem man vor völligem Erstarren der

Digitized by Google

Masse den flüssigen Theil abgiesst, erhält man Nadeln von 1 bis 2 Centim. Länge.

Das Trithallophosphat bildet feine, weisse, seideglänzende, wasserfreie Prismen. Es schmilzt bei Rothgluth zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erstarren weisse Krystalle giebt (RAMMELSBERG). Das Vol.-Gew. des geschmolzenen Salzes ist 6·89 bei 10° (LAMY). Es ist in Wasser wenig löslich; 1 Thl. bedarf bei 15° 201 Thle., bei 100° 149 Thle. Wasser (CROOKES). Es ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Ammoniaksalzen (CARSTANJEN), auch in den Lösungen der sauren Thallophosphate (RAMMELSBERG). Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Bithallophosphat, Tl_2HPO_4, scheidet sich nach RAMMELSBERG (91) beim Eindampfen der Lösung von Thallocarbonat in wässriger Phosphorsäure nach dem dreibasischen Salze aus. Nach LAMY bildet das Salz wenig lösliche Krystalle, welche durch Wasser in dreibasisches Salz und Monothallophosphat zersetzt werden. Durch Glühen geht das Salz unter Wasserabgabe in Thallopyrophosphat über.

Monothalloposphat, TlH_2PO_4, entsteht beim Auflösen von Trithallophosphat oder von wenig Thallocarbonat in Phosphorsäurelösung. Die sich ausscheidenden Krystalle werden bei längerem Aufenthalt in der Mutterlauge durchsichtig und messbar gross [LAMY und DESCLOIZEAUX (92)]. Das Salz bildet perlmutterglänzende Blättchen oder lange, monokline Nadeln. Das Vol.-Gew. beträgt 4·723. Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es schmilzt bei 190°; bei 200° entwickelt sich Wasser; bei 240° bleibt saures Thallopyrophosphat, $Tl_2H_2P_2O_7$, in Form einer sehr löslichen, gummiartigen Masse (LAMY). Nach RAMMELSBERG (93) ist dazu andauerndes Erhitzen auf 275° erforderlich. Bei Rothgluth geht es in schwer lösliches, undurchsichtiges Metaphosphat über.

Das Phosphat $Tl_2HPO_4 \cdot 2TlH_2PO_4$ ist von RAMMELSBERG (91) beschrieben. Wenn die Lösung von Thallocarbonat in gewöhnlicher Phosphorsäure bis zur Syrupconsistenz eingedampft wird, so scheiden sich zunächst Krystalle des Trithallophosphats aus, sodann kleine, glasglänzende Prismen von obiger Zusammensetzung. Dieselben gehören nach DESCLOIZEAUX dem monoklinischen System an. Nach RAMMELSBERG sind dieselben dem Binatriumphosphat, $Na_2HPO_4 + H_2O$, isomorph. Das Salz verliert bei 200° Wasser, schmilzt und geht successive in Pyrophosphat und Metaphosphat über. Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ammonium-Thallophosphat. Auf Zusatz von Ammoniak zu Monothallophosphatlösung scheidet sich zunächst Trithallophosphat aus. Das bis zum Syrup eingedampfte Filtrat giebt dann tetragonale Krystalle, welche nach LAMY (94) aus dem Salz $(NH_4)_3PO_4 \cdot (NH_4)_2TlPO_4$ zusammengesetzt sind, nach RAMMELSBERG (91) aber aus der isomorphen Mischung der Salze $(NH_4)H_2PO_4$ und Tl_2HPO_4 in variablen Verhältnissen bestehen. So hat RAMMELSBERG monoklinische Krystalle von der Zusammensetzung $Tl_2HPO_3 \cdot 36(NH_4)_2HPO_4$ erhalten.

Thallopyrophosphat, $Tl_2P_3O_7$. Das Orthophosphat Tl_2HPO_4 schmilzt unter Wasserverlust. Die erkaltete, undurchsichtige, krystallinische Masse löst sich leicht in Wasser unter Zurücklassung einer weissen, unlöslichen Masse. Die Lösung giebt beim Eindampfen schöne, durchsichtige, glänzende Prismen des monoklinen Systems vom Vol.-Gew. 6·786. Das Salz beginnt bei 120° zu schmelzen. Es löst sich in 2·5 Thln. Wasser, wobei sich aber immer etwas unlösliches basisches Salz bildet.

Das gewässerte Pyrophosphat, $Tl_4P_2O_7 + 2H_2O$, scheidet sich aus der Mutterlauge von dem vorigen Salze in tafelförmigen, monoklinischen Krystallen aus (LAMY).

Digitized by Google

Bithallopyrophosphat, $Tl_2H_2P_2O_7$, entsteht aus dem Monothalloorthophosphat, wenn dieses bei 240° geschmolzen wird. Die gummiartige Masse ist sehr leicht löslich, und aus der Lösung krystallisiren kurze Prismen, welche bei etwa 270° schmelzen und in höherer Temperatur Wasser verlieren (LAMY). Nach RAMMELSBERG entsteht durch Erhitzen des sauren Thalloorthophosphats auf 275° das Salz, $Tl_2H_2P_2O_7 + H_2O$, in Krystallen. Auf Zusatz von Thallocarbonat zu der Mutterlauge bildet sich das neutrale Pyrophosphat $Tl_4P_2O_7$.

Thallometaphosphat, $TlPO_3$, bildet ein opalisirendes Glas, welches durch Glühen von Monothallophosphat oder von Ammonium-Thalloorthophosphat erhalten wird; es ist schwer löslich in Wasser (LAMY).

Thalliorthophosphat, $Tl_2(PO_4)_2 + 4H_2O$. Nach WILLM fällt aus einer syrupdicken Lösung von Thallinitrat auf Zusatz von Phosphorsäure, dann von Wasser dies Salz als weisse, gelatinöse Masse aus, welche nach dem Trocknen krystallinisch ist. Das Salz ist in Wasser unlöslich, löslich in concentrirter Schwefelsäure, sowie in verdünnter Salzsäure. In kochendem Wasser wird es gelb, indem sich ein basisches Salz bildet.

Basisches Thalliphosphat, $3Tl_2(PO_4)_2 \cdot Tl_2O_3 + 13H_2O$. STRECKER hatte beobachtet, dass Natriumphosphat in einer Lösung von Thallisulfat einen weissen, schleimigen Niederschlag hervorruft, welcher beim Kochen braun wird. Nach RAMMELSBERG (91) hat das Salz die Zusammensetzung $Tl_8P_6O_{27} + 13H_2O$. Es löst sich in Ammoniak zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erhitzen Thalliumhydroxyd ausscheidet.

Basisches Thalliphosphat, $2Tl_2(PO_4)_2 \cdot Tl_2O_3 + 12H_2O$. Beim Vermischen der Lösungen von Natriumphosphat und Kaliumthallichlorid fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach RAMMELSBERG aus $Tl_6P_4O_{19} + 12H_2O$ zusammengesetzt ist. Bei Ueberschuss von Natriumphosphat wird derselbe braun.

Basisches Thalliphosphat, $Tl_2(PO_4)_2 \cdot Tl_2O_3 + 5H_2O$, fällt nach WILLM auf Zusatz einer geringen Menge von Ammoniak zu der salzsauren Lösung des neutralen Thalliorthophosphats als grüner Niederschlag aus, welcher durch überschüssiges Ammoniak braun wird.

Thallohypophosphit, TlH_2PO_2, ist von RAMMELSBERG (95) durch Umsetzung von Thallosulfat und Bariumhypophosphit in Form wasserfreier Krystalle dargestellt worden, welche bei 150° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln, indem ein weisser Rückstand eines basischen Thallophosphats bleibt.

Thalloarseniat, Tl_3AsO_4, bildet sich als weisse, seideglänzende, wenig lösliche Krystallmasse, wenn Ammoniak zu einer Lösung von Monothalloarseniat gesetzt wird [WILLM (46)].

Bithalloarseniat, Tl_2HAsO_4, entsteht durch Auflösen von Thallium in wässriger Arsensäure. Beim Verdampfen der von ausgeschiedener, arseniger Säure filtrirten Lösung krystallisiren lange, durchsichtige Nadeln aus [OETTINGER (78)]. Dasselbe Salz entsteht durch Sättigen einer heissen Lösung von Arsensäure mit Thallocarbonat (LAMY). Die leicht löslichen Krystalle schmelzen bei etwa 120°. Bei stärkerem Erhitzen entweicht arsenige Säure, und es bleibt schwarzes Thalliumoxyd zurück.

Monothalloarseniat, TlH_2AsO_4, entsteht durch direkte Einwirkung von Arsensäure auf Thalliumoxydul, oder durch Kochen wässriger arseniger Säure mit Thalliumhydroxyd. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in feinen,

Digitized by Google

glänzenden Nadeln aus. Das ziemlich lösliche Salz ist bei 150° noch beständig (WILLM).

Thalliarseniat, $Tl_2(AsO_4)_2 + 4H_2O$. Die concentrirte Lösung von Thallinitrat giebt mit Arsensäure einen citrongelben, gallertigen Niederschlag, welcher beim Trocknen weiss wird. Das Salz ist in Wasser unlöslich, auch in heissem Wasser unveränderlich, löslich in Salzsäure; von Alkalien wird es zersetzt (WILLM).

Thallocarbonat, Tl_2CO_3, entsteht durch Sättigen einer Lösung von Thalliumoxydul mit Kohlensäure (LAMY). Man kann auch Thallosulfatlösung mit Bariumcarbonat zersetzen und die filtrirte Lösung eindampfen [STREIT (96)]. Das Salz bildet lange, abgeplattete Nadeln des monoklinischen Systems [DESCLOIZEAUX (92)], welche glasglänzend, farblos oder leicht gelblich sind. Ihr Vol.-Gew. ist nach LAMY 7·164.

100 Thle. Wasser lösen

bei 15°	4·20 Thle.	Thallocarbonat	(CROOKES)
„ 18°	5·25 „	„	(LAMY)
„ 62°	12·85 „	„	„
„ 100°	22·40 „	„	„
„ 100°	27·20 „	„	(CROOKES).

Das Thallocarbonat ist unlöslich in Aether und in Alkohol. Verdünnter Spiritus löst etwas; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz in farblosen, irisirenden Blättern aus (LAMY). Die Lösungen des Salzes reagiren alkalisch, schmecken ätzend und metallisch. Die alkalische Reaction verschwindet, wenn man die Lösung mit Kohlensäure sättigt [ERDMANN (97)]. Bei 150° decrepitirt das Salz und schmilzt zu einer braunen, nach dem Erkalten gelben Masse. Beim Glühen unter Luftabschluss zersetzt sich das Salz nach CARSTANJEN vollständig in Kohlensäure und Thalliumoxydul. Durch Erhitzen mit Magnesium-Pulver wird es unter heftiger Explosion zu Metall reducirt [WINKLER (93)].

Saures Thalliumcarbonat wird durch Uebersättigen einer Thallocarbonatlösung mit Kohlensäure gebildet. Auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung fällt zunächst neutrales Carbonat aus; die filtrirte Lösung liefert in reichlicher Menge sehr feine Nadeln, welche nach CARSTANJEN die Zusammensetzung $Tl_2O \cdot 2CO_2$ (oder $TlHCO_3$) nach JÖRGENSEN $2Tl_2O \cdot H_2O \cdot 3CO_2$ (oder $Tl_2CO_3 \cdot 2TlHCO_3$) haben. WERTHER hat immer nur neutrales Salz erhalten können.

Thallosilicat, $Tl_2Si_3O_7$. Schmelzendes Thalliumoxydul greift Glas und Porcellan an. Eine wässrige Lösung von Thalliumoxydul oder Thallocarbonat löst bei Siedehitze amorphe Kieselsäure auf. Die aus der Lösung sich ausscheidende weisse krystallinische Masse verliert im Vacuum oder bei 150° 2 Mol. Wasser und hat dann die Zusammensetzung $Tl_2Si_3O_7$ [FLEMMING (98)].

Das Thallosilicat kann in die Zusammensetzung des Glases, besonders des Krystall- oder Flintglases, eintreten, und zwar kann es entweder Bleisilicat oder Kaliumsilicat ersetzen. Es bildet mit Kaliumsilicat ein wahres Glas; z. B. entsteht solches durch Zusammenschmelzen von 300 Thln. Sand, 100 Thln. Kaliumcarbonat, 400 Thln. Thalliumcarbonat. Das etwas gelbliche Glas lässt sich leicht läutern, ist aber nicht ganz homogen; die unteren Schichten sind reicher an Thallium als die oberen.

Blei-Thalliumsilicate bilden ausgezeichnete Gläser analog dem Kali-Blei-Krystallglas, aber von grösserer Dichtigkeit, Härte und grösserem Lichtbrechungs-

Digitized by Google

vermögen. Ein glänzendes und homogenes Krystallglas erhält man durch Schmelzen von 300 Thln. Sand, 200 Thln. Mennige und 335 Thln. Thalliumcarbonat. Das Vol.-Gew. des Glases ist 4·235, sein Brechungsindex für die *D*-Linie 1·71. Lamy (99) hat noch verschiedene andere Thallium-Blei-Gläser dargestellt. Solche Gläser finden eine geringe technische Anwendung zur Herstellung von Edelstein-Imitationen und dergl.

Thallochromat, Tl_2CrO_4, entsteht durch Wechselzersetzung zwischen Thallosalzen und neutralem Kaliumchromat oder durch Sättigen einer heissen Chromsäurelösung mit Thallocarbonat. Das blassgelbe Salz ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder gefällt.

Thallobichromat, $Tl_2Cr_2O_7$, entsteht beim Lösen von Thallocarbonat in überschüssiger Chromsäure oder durch Fällung einer Thallosalzlösung mit Kaliumbichromat. Orangegelbes Krystallpulver.

Thallotrichromat, $Tl_2Cr_3O_{10}$, entsteht aus dem vorigen Salze durch Digestion desselben mit Salpetersäure (Crookes, Willm, Carstanjen). Nach Slater (100) kann man mittelst der Thallochromate sehr feurige gelbe und orangerothe Farben erhalten; durch Glühen von gelbem Thallochromat mit Borsäure entsteht ein schönes Grün.

Thallichromat fällt als dunkelgelber Niederschlag mittelst neutralen Kaliumchromats aus Thallisalzlösungen.

Thallomolybdat, Tl_2MoO_4, ist von Oettinger (78) durch doppelte Zersetzung, von Delafontaine durch direkte Einwirkung von Molybdänsäure auf Thalliumoxydul dargestellt worden. Es ist löslich in Wasser, leichter in wässrigem Ammoniak und krystallisirt aus den Lösungen in perlmutterglänzenden Schuppen. Es schmilzt beim Erhitzen zu einem Glase, welches in der Hitze gelb, erkaltet weiss ist.

Thallooctomolybdat, $Tl_6Mo_8O_{27}$, wird nach Flemming (98) als gelber Niederschlag aus Thallocarbonatlösung mittelst Natriumbimolybdat gefällt.

Fluoroxymolybdän-Fluorthallium krystallisirt in hellgelben, rhombischen Prismen aus der heissen Lösung von Thallomolybdat in wässriger Flussäure.

Analytisches Verhalten.

1. Die Thallosalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. In der Bunsenflamme verflüchtigt, färben sie dieselbe intensiv grün; die Färbung ist aber rasch vorübergehend. Bei Vorhandensein von viel Natriumsalz tritt die grüne Färbung nicht ein. Die Thallosalze sind sehr giftig; schon 0·1 Grm. Thallosulfat vermag einen jungen Hund zu tödten [Lamy (101), Paulet (102)].

Alkalien, Ammoniak und deren Carbonate fällen verdünnte Thallosalzlösungen nicht.

Schwefelwasserstoff ruft in stark sauren Lösungen keine Fällung hervor. Neutrale Lösungen werden theilweise gefällt, alkalische, sowie die neutralen Lösungen des Thalloacetats und -carbonats vollständig. Der schwarze Niederschlag ist in Schwefelwasserstoffwasser etwas löslich, unlöslich in Alkalien, Schwefelalkalien und Cyankalium, leicht löslich in Salpetersäure.

Schwefelammonium fällt die Thallosalze vollständig. Gelbes Schwefelammonium färbt verdünnte Lösungen anfangs rothbraun.

Chlorwasserstoffsäure und Alkalichloride bringen in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, käsigen Niederschlag von Thalliumchlorür her-

Digitized by Google

vor, welcher am Sonnenlicht allmählich violett wird. Derselbe ist in siedendem Wasser ziemlich löslich, etwas löslich in wässrigem Ammoniak.

Bromwasserstoffsäure wirkt ähnlich.

Jodwasserstoffsäure und Alkalijodide fällen selbst sehr verdünnte Lösungen. Der orangegelbe Niederschlag wird citrongelb. Das Jodür ist in überschüssigem Jodkalium unlöslich.

Platinchlorid fällt schon aus verdünnten Lösungen blassgelbes Thalliumplatinchlorid, Tl_2PtCl_6.

Cyankalium fällt aus concentrirten Lösungen weisses Thalliumcyanür, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Ferro- und Ferricyankalium fällen verdünnte Lösungen nicht.

Kaliumsulfocyanat giebt einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag.

Natriumphosphat fällt saure Lösungen nicht, ruft in alkalischen Lösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Trithallophosphat hervor.

Neutrales Kaliumchromat giebt einen gelben, in Wasser fast völlig unlöslichen Niederschlag.

Kaliumbichromat fällt rothgelbes Thallobichromat, in Wasser wenig löslich.

Kaliumpermanganat wird entfärbt, indem das Thallosalz zu Thallisalz oxydirt wird. Es fällt dann ein braunes Gemisch von Mangan- und Thalliumoxyd.

Oxalsaures Ammoniak bringt in neutralen Lösungen einen weissen Niederschlag hervor, der in viel Wasser löslich ist.

Milchzucker, Traubenzucker, Zinnchlorür reduciren alkalische Thallosalzlösungen in der Wärme, indem schwammförmiges Thallium ausgeschieden wird.

Zink fällt das Metall aus seinen Lösungen in krystallinischen Blättchen, ähnlich wie Blei.

2. Die Thallisalze sind sehr unbeständig. In krystallisirtem Zustande werden sie durch Wasser unter Abscheidung von braunem Thalliumhydroxyd zersetzt. Lösungen werden auf Zusatz von Wasser dissociirt; je mehr freie Säure zugegen ist, umso mehr Wasser ist dazu erforderlich. Dabei fällt Hydroxyd aus. Durch Erwärmen gehen die Thallisalze unter Entwicklung von Sauerstoff in Thallosalze über; leicht tritt die Reduction ein durch Einwirkung von Reductionsmitteln, wie schwefliger Säure.

Alkalien, deren Carbonate, Baryt, Kalkwasser scheiden aus den Thallisalzlösungen braunes, gelatinöses Thalliumhydroxyd aus; in der Kälte nur langsam. Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung nicht.

Ammoniak ruft nur unvollständige Fällung hervor, die bei Anwesenheit von Weinsäure überhaupt verhindert wird.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wirken zunächst unter Schwefelabscheidung reducirend und fällen dann schwarzes Thalliumsulfür.

Salzsäure und Alkalichloride fällen reine Thallisalzlösungen nicht, geben aber in Gemischen von Thallo- und Thallisalzlösungen gelbe Krystallblätter von Thallium-Chlorürchlorid.

Jodkalium fällt schwarzes Thalliumjodid, welches sich sehr leicht in Jod und gelbes Thalliumjodür zersetzt.

Ferrocyankalium giebt einen graugelben, in der Wärme grün werdenden Niederschlag, löslich in Säuren (HEBBERLING).

Ferricyankalium erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen einen grünlich

Digitized by Google

gelben Niederschlag, unlöslich in verdünnten Säuren. Derselbe wird von Alkalien und Ammoniak unter Bildung von Thalliumhydroxyd zersetzt.

Kaliumsulfocyanat giebt einen dunkelgrauen, wie Jod aussehenden Niederschlag. In sehr schwach saurer Lösung entsteht ein gelber, in heissem Wasser löslicher Niederschlag. In Lösung bleibt Thallosalz (Willm).

Phosphorsäure und Natriumphosphat fällen weisses, gelatinöses Thalliphosphat, löslich in Salpetersäure.

Arsensäure giebt eine schleimige, gelbe Fällung.

Neutrales Kaliumchromat fällt nur concentrirte Lösungen, braun, wenn das Reagens im Ueberschuss ist, gelb, wenn dies nicht der Fall ist (Hebberling).

Kaliumbichromat erzeugt einen orangegelben Niederschlag.

Oxalsäure fällt weisses Thallioxalat, etwas löslich in Alkalisalzen.

Reductionsmittel, wie Ferrosulfat, Zinnchlorür, schweflige Säure, führen die Thallisalze in Thallosalze über.

Quantitative Bestimmung.

Die Trennung des Thalliums von andern Metallen ist nicht schwierig. Man findet es in dem Schwefelammonium-Niederschlag. Derselbe wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus der Lösung werden dann durch Alkalicarbonat alle Metalle mit Ausnahme des Thalliums gefällt.

Es empfiehlt sich nicht, aus Thallosalzlösungen das Metall als Chlorür zu fällen und zu bestimmen, da dieses in Wasser immerhin etwas löslich ist (1:377).

Thalloplatinchlorid dagegen ist nahezu unlöslich (1 : 15585 Thln. Wasser von 15°). Man fällt das Thallosalz mit etwas Salzsäure enthaltender Platinchloridlösung, bringt den hellgelben Niederschlag auf ein gewogenes Filter, trocknet und wägt. (Der Niederschlag geht leicht durch das Filter.)

Thalliumjodür ist ebenfalls fast ganz unlöslich. Man fällt mit Jodkaliumlösung in der Kälte. Der Niederschlag haftet stark an den Gefässwänden. Man decantirt, wäscht mit verdünnter Jodkaliumlösung, dann mit reinem Wasser oder Alkohol, trocknet bei 100° und wägt den Niederschlag.

Aus den Thallosalzen kann das Thallium auch als schwarzes Sulfür mittelst farblosen Schwefelammoniums gefällt werden. Der Niederschlag muss mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre getrocknet werden, da er sich leicht zu Sulfat oxydirt. Man kann auch die Bestimmung des Thalliums als Chromat, Tl_2CrO_4 ausführen. Man fällt die neutralisirte Thallosalzlösung mit neutralem Kaliumchromat, sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter, trocknet und wägt.

Ein volumetrisches Bestimmungsverfahren beruht auf der Ueberführung von Thalliumchlorür in Thalliumchlorid mittelst Kaliumpermanganatlösung. Man setzt zu der Thallosalzlösung etwas Salzsäure und genügend heisses Wasser, um das Chlorür in Lösung zu erhalten. Die aus der Burette in die etwa 75° warme Flüssigkeit einfliessende titrirte Permanganatlösung wird so lange entfärbt, als noch Chlorür vorhanden. Die am Endpunkt der Reaction eintretende Färbung ist sehr leicht zu erkennen (Willm).

Aus Thallisalzlösungen kann mittelst Alkalihydrat in der Siedewärme braunes Thalliumhydroxyd gefällt werden, welches auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen wird. Das Verfahren ist indess mangelhaft, da die Trocknung bei 100° schwierig von statten geht und die Reduction des Oxyds schon beginnt.

Digitized by Google

Besser ist es, die Thallisalze zu Thallosalz zu reduciren, was durch Zusatz von schwefliger Säure, deren Ueberschuss durch Aufkochen verjagt wird, leicht ausführbar ist. Die Thallosalzlösung behandelt man nach einer der angegebenen Methoden.

Lösungen, welche Thallo- und Thallisalz enthalten, analysirt man am besten auf volumetrischem Wege. Man titrirt zunächst einen Theil des Lösungsgemisches mit Permanganat und findet die Menge des Thallosalzes. In einem andern Theil der Lösung wird das Thallisalz mittelst schwefliger Säure reducirt. Man verjagt deren Ueberschuss sorgfältig durch Kochen und findet nun durch Titration mit Permanganat die Gesammtmenge Thallium (WILLM). R. BIEDERMANN.

Thermochemie.*) Einleitung. Die Thermochemie behandelt die Beziehungen zwischen den chemischen und den thermischen Vorgängen, sie bildet mit der Photochemie und der Elektrochemie zusammen das Gebiet der physikalischen Chemie. Da fast jeder chemische Vorgang von Temperaturänderungen begleitet ist, und auch umgekehrt durch solche mehr oder weniger deutlich beeinflusst wird, so erstreckt sich die Bedeutung der Thermochemie geradezu auf alle chemischen Processe, und es lässt sich in vielen Fällen gar nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob eine Frage dem Bereich der eigentlichen Chemie oder dem der Thermochemie angehört. Auch ihre Beziehungen zur physikalischen Wärmelehre haben sich besonders in neuerer Zeit als so innige herausgestellt, dass eine Darstellung des gegenwärtigen Standes der Thermochemie nicht ohne ein näheres Eingehen auf die Grundsätze der Wärmetheorie ermöglicht werden kann. Dementsprechend ist auch die Anordnung des im Folgenden behandelten Stoffes eingerichtet, indem nach einer historischen Einleitung die Besprechung der verschiedenen Zweige der Thermochemie an ihre Beziehungen zu den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie geknüpft werden wird.

I. Abschnitt.

Historische Entwicklung der Thermochemie.

Der erste Versuch zu einer rationellen Erklärung der bedeutenden Wärmeerscheinungen, welche bei vielen chemischen Processen auftreten, führte zur Annahme des Phlogiston, eines besonderen Stoffes, der bei der Verbrennung eines

*) 1) LADENBURG, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Braunschweig 1887. 2) Oeuvres, Bd. II, pag. 318, pag. 724. 3) Oeuvres, Bd. II, pag. 331. 4) Ann. chim. phys. (3) 1, pag. 440. 1841; Compt. rend. 7, pag. 871. 1838. 5) Ann. chim. phys. 26, pag. 337. 1824; ibid. 37, pag. 180. 1828. 6) Thermochemische Untersuchungen, in OSTWALD's Klassikern. Leipzig 1890. 7) POGG. Ann. 50, pag. 385. 1840. 8) POGG. Ann. 50, pag. 392. 1840; 57, pag. 572. 1842. 9) POGG. Ann. 52, pag. 117. 1841. 10) Wiss. Abhdl. 1, pag. 3. 1882. 11) POGG. Ann. 52, pag. 107. 1841. 12) POGG. Ann. 54, pag. 208. 1841; 59, pag. 428. 1843; 66, pag. 31. 1845; 75, pag. 27. 1848; 81, pag. 73. 1850. 13) Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 151. 1843; 13, pag. 188. 1845. 14) Ann. chim phys. (3) 12, pag. 167. 1844. 15) Phil. Mag. (4) 2, pag. 268. 1851; 3, pag. 43, 299. 1852; 4, pag. 370. 1852. 16) Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 357. 1852. 17) Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 5, 1852. 18) Ibid. 37, pag. 406. 1853. 19) POGG. Ann. 88, pag. 349. 1853. 20) Ibid. 90, pag. 261. 1853. 21) Compt. rend. 24, pag. 1081. 1847. 22) POGG. Ann. 91, pag. 83. 1854. 23) Op. phys. et chem. 3, Upsala 1783. 24) Essai de statique chimique, Paris 1803. 25) POGG. Ann. 92, pag. 34. 1854. 26) Ann. chim. phys. (4) 6, pag. 290. 1865. 27) POGG. Ann. 103, pag. 203. 1858. 28) Ann. chim. phys. (4) 18, pag. 5. 1869. 29) Ibid. (5) 4, pag. 5. 1875. 30) Ibid. (3) 65, pag. 385. 1862; 66, pag. 5. 1862; 68, pag. 225. 1863. 31) Essai de mécanique chimique, fondé sur la thermochimie, Paris 1879. 32) Vergl. ausserdem namentlich B. RATHKE, WIED. Beibl 5, pag. 183. 1881. 33) POGG. Ann. 138, pag. 65, 201, 497. 1869. 34) Etudes

Digitized by Google

Körpers aus diesem in die Luft entweicht. Indem LAVOISIER († 1794) durch den Nachweis der Unveränderlichkeit des Gesammtgewichts der reagirenden Stoffe und durch die Aufklärung der Rolle, welche der inzwischen von PRIESTLEY und von SCHEELE (1774) entdeckte Sauerstoff bei der Verbrennung spielt, die Phlogiston-Hypothese stürzte, schuf er zugleich die erste Vorbedingung für die Entstehung einer messenden Thermochemie (1). Seine thermochemischen Untersuchungen, die er gemeinschaftlich mit LAPLACE herausgab, erstreckten sich auf die Messung von Verbrennungswärmen (2) und auf die thierische Wärme (3), deren Entstehung er bereits auf einen Verbrennungsprocess zurückführt. Die Ursache der Wärmeentwicklung suchte er hauptsächlich in physikalischen Umständen, namentlich in Veränderungen des Aggregatzustandes und der specifischen Wärme. Unter den von ihm ausgesprochenen Gesetzen ist als wichtigstes der Satz anzuführen, dass zur Zerlegung einer Verbindung in ihre Bestandtheile ebensoviel Wärme verbraucht wird, als bei ihrer Bildung entwickelt ist. Von gleichzeitigen und späteren Forschern haben sich CRAWFORD (1779), RUMFORD († 1814), DAVY († 1829), DALTON († 1844), DULONG (4) (von 1822 an), DESPRETZ (5) (1824) mit thermochemischen Aufgaben beschäftigt; doch blieben dieselben im Wesentlichen beschränkt auf vereinzelte Messungen von Verbrennungswärmen in Sauerstoff, besonders von Kohle und anderen Heizmaterialien, aus denen kein weiteres allgemeines Gesetz von bleibendem Werthe abgeleitet werden konnte. Namentlich hat sich die sogenannte DULONG'sche Regel, dass die Verbrennungswärme einer Verbindung gleich der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Bestandtheile ist, in der Folge nicht bewährt.

Eine weitere Vorbedingung, von deren Erfüllung jeder Fortschritt der Thermochemie abhing, war die, dass die chemische Wärmeentwicklung nicht einfach durch die bei einer Reaction eintretende Temperaturerhöhung der betreffenden Stoffe, sondern durch die Wärmemenge gemessen wurde, die nach aussen abgegeben wird, um nach vollendeter Reaction die ursprüngliche Temperatur wiederherzustellen. Hierzu gehört aber nicht nur die Beobachtung der Temperaturerhöhung, sondern auch die Kenntniss der specifischen Wärme der erwärmten Stoffe. Die Durchführung dieses Gedankens und die systematische Verwerthung des inzwischen in der Physik eingeführten Wärmemaasses, der Calorie, für alle

---

sur les affinités chimiques, Christiania 1867. 35) POGG. Ann. 138, pag. 201. 1869. 36) l. c., pag. 497. 37) LIEB. Ann. 170, pag. 192. 1873. 38) Berl. Chem. Ber. 10, pag. 669. 1877. 39) Uebers. v. ROTH, Leipzig 1881, pag. 80. 40) WIED. Ann. 9, pag. 348. 1880. 41) BILTZ, Ztschr. phys. Chem. 2, pag. 941. 1888. 42) OSTWALD, Allgem. Chemie I., pag. 1104. 1891. 43) POGG. Ann. 116, pag. 98. 1862. 44) OSTWALD, Allgem. Chemie I., pag. 982. 1891. Ausführlicher siehe bei KOPP, LIEB. Ann. Suppl. 3, pag. 1, 289. 1864. 45) Ann. chim. phys. 10, pag. 395. 1819. 46) H. F. WEBER, POGG. Ann. 154, pag. 367 1875. 47) POGG. Ann. 23, pag. 1. 1831. 48) Phil. Mag. (3) 25, pag. 334. 1844. 49) Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 295. 1848. 50) LIEB. Ann. Suppl. 3, pag. 1, 289. 1864. 51) WIED. Ann. 13, pag. 447. 1881. 52) Bull. Acad. Belg. (3) 15, pag. 168. 1888. 53) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 376. 1887. 54) WIED. Ann. 2, pag. 215. 1877. 55) OSTWALD, Allgem. Chem. I., pag. 577. 1891. 56) POGG. Ann. 79, pag. 241. 1850. 57) Ibid. 141, pag. 537. 1870. 58) Compt. rend. 70, pag. 592. 1870. 59) Ibid. 70, pag. 661. 1870. 60) WIED. Ann. 10, pag. 284. 1880. 61) Ibid. 8, pag. 83. 1880. 62) WIED. Beibl. 4, pag. 713. 1880. 63) WIED. Ann. 21, pag. 31. 1884. 64) Ibid. 33, pag. 441. 1888. 65) WIED. Beibl. 15, pag. 761. 1891. 66) WIED. Ann. 2, pag. 195. 1877. 67) Ibid. 36, pag. 897. 1889. 68) POGG. Ergzbd. 5, pag. 116, 192. 1871. 69) Ibid. 142, pag. 337. 1871. 70) Ann. chim. phys. (5) 8, pag. 410. 1876. 71) Compt. rend. 107, pag. 524. 1888; Journ. de phys. 8, pag. 204. 1889. 72) POGG. Ann. 59, pag. 446, 566.

Digitized by Google

verschiedenartigen beobachteten thermochemischen Effekte bildet das Hauptverdienst der Arbeiten von G. H. HESS (6) (1839—1842), der dadurch zum eigentlichen Begründer der exakten Thermochemie geworden ist. Merkwürdigerweise gewann HESS seine wichtigsten Resultate auf dem Wege zu einem falschen Ziel: er wollte, angeregt durch das von J. B. RICHTER entdeckte Gesetz der multiplen Gewichtsproportionen, durch das Experiment den Satz beweisen, dass, »wenn zwei Substanzen sich in mehreren Verhältnissen verbinden, die von diesen Verbindungen entwickelten Wärmemengen unter sich in vielfachen Verhältnissen stehen« (7), und untersuchte zu diesem Zweck die Wärme, die sich entwickelt, wenn man Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt (mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Molekülen Wasser) soweit mit Wasser verdünnt, dass bei weiterer Verdünnung keine Temperaturerhöhung mehr eintritt. Diese Wärmemengen sollten nach dem »Gesetz der vielfachen Verhältnisse« ganze Vielfache einer und derselben Grösse sein, — was sich aber nicht bestätigt hat.

Dagegen erkannte HESS bei dieser Gelegenheit die fundamentale Bedeutung eines andern Satzes, des Gesetzes von der »Beständigkeit der Wärmesummen«, das heutzutage die wichtigste Grundlage der ganzen Thermochemie bildet. Er spricht es folgendermaassen aus: (8) »Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge constant; es mag die Verbindung direkt oder indirekt und zu wiederholten Malen geschehen.« Einen allgemeinen Beweis hierfür aufzustellen, hielt HESS nicht für nöthig: »Dieser Grundsatz ist so einleuchtend, dass, wenn ich ihn nicht schon für hinreichend hielte, ich keinen Anstand nehmen würde, ihn als Axiom aufzustellen.« Die Ursache dieser Festigkeit der Ueberzeugung liegt ohne Zweifel in der damals fast allgemein verbreiteten Anschauung von der Natur der Wärme als eines Stoffes, dessen Menge durch keinen natürlichen Vorgang vermehrt oder vermindert werden kann, welche Hypothese für die Entwickelung der Calorimetrie eine Zeit lang sehr gute Dienste geleistet hat. In der That ist der HESS'sche Grundsatz so lange richtig, als man von den mechanischen Wirkungen chemischer Processe absieht, für specielle Fälle (z. B. bei Vorgängen unter constantem Druck) auch darüber hinaus. Die direkte experimentelle Bestätigung lieferte HESS durch die Messung der Neutralisationswärmen, die Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt mit überschüssiger

---

1843. 73) Ibid. 73, pag. 479. 1848. 74) WIED. Ann. 33, pag. 433. 1888. 75) OSTWALD, Allgem. Chemie II., pag. 26. 1887. 76) Ibid., pag. 28. 77) J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien, herausgeg. v. OSTWALD, pag. 110. 1892. 78) REICHER u. DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 559. 1890. 79) Vergl. JAHN, Grundsätze der Thermochemie, pag. 46. 1892. 80) Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, pag. 8, 11, 55. 81) Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 467. 1875. 82) Wien. Akad. Ber. (2) 71, pag. 155. 1875. 83) Vergl. A. NAUMANN, Thermochemie, pag. 312. 1882. 84) Vergl. WINKELMANN, POGG. Ann. 149, pag. 1. 1873; SCHOLZ, WIED. Ann. 45, pag. 193. 1892; PICKERING, Journ. Chem. Soc. No. 293, pag. 290. 1887. 85) Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 323. 1877; 17, pag. 165. 1878; 18, pag. 1. 1878. 86) OSTWALD, Allgem. Chemie II., pag. 182. 1887. 87) pag. 311. 1882. 88) Thermochem. Untersuchungen III., pag. 84. 89) Ibid. 3, pag. 82. 90) Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 513. 1875. 91) Zeitschr. phys. Chem. 6, pag. 334. 1890. 92) POGG. Ann. 148, pag. 368. 1873; Thermochem. Untersuchungen II., pag. 44. 93) WIED. Ann. 2, pag. 359. 1877. 94) Ibid. 13, pag. 84. 1881. 95) Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 177. 1881. 96) Compt. rend. 93, pag. 1014. 1881. 97) Ann. chim. phys. (6) 4, pag. 17. 1885. 98) POGG. Ann. 151, pag. 194. 1874. 99) Ibid. 148, pag. 177. 1873; Thermochem. Unters. II., pag. 8. 100) Thermochem. Unters. II., pag. 125. 101) Ann. chim. phys. (5) 13, pag. 15. 1878. 102) POGG. Ann. 148, pag. 192. 1873. 103) Thermochem. Unters. II., pag. 155. 104) Ibid. II., pag. 60. 105) Ibid. IV., pag. 188.

Digitized by Google

Ammoniaklösung (oder Kalilauge, Natronlauge u. s. w.) ergiebt. Es erwies sich dabei für die gesammte, durch Verdünnung und nachfolgende Neutralisation entwickelte Wärmemenge als gleichgültig, bis zu welchem Grade man die Schwefelsäure zuerst mit Wasser verdünnte, ehe man sie neutralisirte.

Dasselbe Gesetz leitete HESS bei allen seinen theoretischen Erwägungen und gab ihm das Mittel, die Wärmeentwicklungen auch für solche Processe zu berechnen, die garnicht direkt ausgeführt werden können. So sprach er die mit den damaligen Ansichten in Widerspruch stehende wichtige Folgerung aus, dass ein zusammengesetzter Stoff bei der Verbrennung weniger Wärme entwickeln muss, als seine Bestandtheile einzeln genommen (9), welcher Gedanke wenige Jahre später von HELMHOLTZ (10) näher ausgeführt wurde.

Indess waren die experimentellen Hilfsmittel der Forschung damals noch zu wenig ausgebildet, um feinere Gesetzmässigkeiten nachzuweisen. Sie führten HESS zu dem in seiner Allgemeinheit unrichtigen Resultat, dass verschiedene Basen (Kali, Natron, Ammoniak, Kalkmilch) mit der nämlichen Säurelösung immer die gleiche Neutralisationswärme ergeben, und zwar absteigend von Schwefelsäure zu Salpetersäure und Salzsäure. Hieraus erklärt er das von ihm entdeckte und später noch in allgemeinerem Umfang bewährte, wenn auch nicht absolut gültige Gesetz der Thermoneutralität (11), welches besagt, dass bei der Vermischung zweier Lösungen neutraler Salze (z. B. Calciumnitrat und Kaliumsulfat), die durch gegenseitige Zersetzung zwei neue Salze erzeugen, keine Wärmeentwicklung auftritt; denn wenn alle Basen mit der nämlichen Säure die gleiche Wärmemenge entwickeln, so kann die Verdrängung einer Base durch eine andere offenbar keinen thermochemischen Effekt liefern. Bei diesem Anlass wirft er eine andere principielle Frage auf, die für die weitere Entwicklung der Thermochemie von höchster Bedeutung geworden ist. Wenn alle Basen mit der nämlichen Säure eine gleiche Wärmemenge entwickeln, »so können wir dennoch nicht annehmen, dass ihre Verwandtschaften gleich seien, indem die Thatsachen das Gegentheil beweisen. Man könnte also vermuthen, dass die entwickelte Wärme nicht das Maass der Verwandtschaft sei, und das ist sicher die Aufgabe, die am meisten verdient, unter richtigem Gesichtspunkt aufgefasst zu werden.«

Die Frage nach der chemischen Verwandtschaft hat von jeher das Cardinal-

---

106) Ibid. II., pag. 245. 107) Ann. chim. phys. (5) 22, pag. 422. 1881. 108) Thermochem. Unters. II., pag. 251. 109) Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 442. 1873. 110) Compt. rend. 108, pag. 773. 1889. 111) Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 469. 1880. 112) Thermochem. Unters. II., pag. 192. 113) Ann. chim. phys. (5) 20, pag. 247. 1879. 114) Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 465. 1880. 115) Thermochem. Unters. II., pag. 138. 116) Ibid. II., pag. 187. 117) Journ. de pharm. (3) 24, pag. 316. 1853. 118) Thermochem. Unters. II., pag. 213. 119) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 166, 1875. 120) Thermochem. Unters. II., pag. 321. 121) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 174. 1875. 122) Thermochem. Unters. II., pag. 230. 123) Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 403. 1852. 124) Compt. rend. 108, pag. 1144. 1889. 125) Thermochem. Unters. II., pag. 284. 126) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 347. 1882. 127) Ibid. (5) 23, pag. 160. 1881; ferner Compt. rend. 99, pag. 1097. 1884; 104, pag. 875. 1887; siehe auch STOHMANN, KLEBER u. LANGBEIN, Journ. pr. Chem. (2) 39, pag. 503. 1889. 128) Thermochem. Unters. IV. 1886. 129) Phil. Mag. (4) 32, pag. 182. 1866. 130) Journ. pr. Chem. (2) 19, pag. 115. 1879. 131) THOMSEN, Thermochem. Unters. IV., Zeitschr. phys. Chem. 7, pag. 55. 1890; STOHMANN, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 30. 1888; 6, pag. 334. 1890. 132) Thermochem. Unters. II., pag. 94; IV., pag. 49. 133) Ibid. II., pag. 359. 134) Ibid. II., pag. 375. 135) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 233. 1875. 136) Ibid., pag. 238. 137) POGG. Ann. 138, pag. 65. 1869. 138) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 437. 1875. 139) POGG. Ann. 151, pag. 212.

Digitized by Google

problem der Chemie gebildet; doch konnte seine Lösung so lange nicht in Angriff genommen werden, als eine Definition des Begriffes der chemischen Verwandtschaft fehlte. Fasst man die Verwandtschaft (Affinität) im Sinne einer Arbeit auf, wie das z. B. JULIUS THOMSEN in seinen älteren Schriften gethan hat, so kann dieselbe durch die Wärmeentwicklung gemessen werden; fasst man aber, wie es gegenwärtig ziemlich allgemein geschieht, die Verwandtschaft im Sinne einer Kraft auf, so dass die stärkere Verwandtschaft immer die schwächere überwindet, so lässt sich aus der entwickelten Wärme allein kein Maass für sie gewinnen. Die nahe liegende und lange Zeit für allgemein richtig angenommene Voraussetzung, zu der auch HESS gelangt, dass der grösseren Wärmeentwicklung auch die grössere chemische Kraft entspricht, hat sich in der Folge, wenn auch in vielen, so doch nicht in allen Fällen, als stichhaltig erwiesen.

Neben HESS haben die ungefähr gleichzeitigen Arbeiten von ANDREWS (12), GRAHAM (13), ABRIA (14), WOODS (15) u. A. zur Sammlung thermochemischen Materials beigetragen, ohne dass gerade aus den einzelnen neu festgestellten Thatsachen Gesichtspunkte von besonderer Bedeutung hervorgegangen wären. Der von ANDREWS ausgesprochene Satz, dass verschiedene Säuren bei der Neutralisation mit der nämlichen basischen Lösung immer dieselbe Wärmeentwicklung ergeben, welcher offenbar auch zur Erklärung der Thermoneutralität geeignet ist, leidet an derselben Einseitigkeit, wie der gerade entgegengesetzte oben erwähnte HESS'sche Satz, und zeigt den verhältnissmässig geringen Grad von Zuverlässigkeit der damaligen Messungsmethoden.

In dieser Beziehung wurde erst durch FAVRE und SILBERMANN der nächste wichtige Schritt eingeleitet, der auch bei dem Umfang und der Sorgfalt der von ihnen angestellten Messungen von entsprechendem Erfolge begleitet war. Die grosse Arbeit von FAVRE und SILBERMANN: »Ueber die Wärmeentwicklung bei chemischen und molekularen Vorgängen« zerfällt in fünf Hauptabschnitte. Im ersten (16) wird zunächst ihr neues Verbrennungscalorimeter beschrieben, ein Wassercalorimeter mit einer besonderen Verbrennungskammer für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper. Die Grösse der gemessenen und corrigirten Verbrennungswärme ist immer auf 1 Grm. des verbrannten Stoffes bezogen und in Grm.-Calorien ausgedrückt. So ergab sich für die Verbrennungswärme von

---

1874. 140) Ibid. 143, pag. 354. 1871. 141) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 214. 1882. 142) POGG. Ann. 138, pag. 208. 1869. 143) Thermochem. Unters. I., pag. 262. 144) Ann. chim. phys. (5) 22, pag. 22. 1881. 145) POGG. Ann. 138, pag. 510. 1869. 146) Ibid., pag. 512. 147) Ibid., pag. 65. 148) POGG. Ann. 140, pag. 90. 1870. 149) Ibid., pag. 512. 150) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 470. 1873. 151) Ibid. (6) 15, pag. 517. 1888. 152) Thermochem. Unters. I. 153) Ann. chim. phys. (5) 9, pag. 23. 1876. 154) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 241. 1875. 155) POGG. Ann. 143, pag. 354. 1871. 156) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 440. 1873. 157) Ibid. (5) 5, pag. 333. 1875. 158) Thermochem. Unters. II., pag. 138. 159) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 214. 1882. 160) Ibid. (6) 3, pag. 18. 1884. 161) Ibid. (6) 1, pag. 74. 1884. 162) POGG. Ann. 138, pag. 497. 1869; 143, pag. 354. 1871. 163) Thermochem. Unters. I., pag. 321. 164) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 469. 1873. 165) POGG. Ann. 143, pag. 354. 1871. 166) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 218. 1882. 167) Thermochem. Unters. I., pag. 264. 168) Ibid. III., pag. 260. 169) Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 384. 1889. 170) Thermochem. Unters. I., pag. 264. 171) POGG. Ann. 143, pag. 354. 1871. 172) Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 38. 1880. 173) Ibid. (2) 16, pag. 105. 1877. 174) Thermochem. Unters. III., pag. 257. 175) Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 97. 1877. 176) Thermochem. Unters. III., pag. 247. 177) Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 38. 1880. 178) Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 434. 1853. 179) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 249. 1875. 180) POGG. Ann. 143, pag. 377. 1871.

Digitized by Google

1 Grm. Wasserstoff in Sauerstoff im Mittel 34462 Cal., dagegen in Chlor nur 23783 Cal. Die Schwankungen der von DULONG für die Verbrennung von Kohle erhaltenen Zahlen erklärten FAVRE und SILBERMANN durch die unvollständige Verbrennung, indem nicht alle Kohle zu Kohlensäure, sondern ein je nach den Umständen verschiedener Theil derselben zu Kohlenoxyd verbrennt. Man erhält also durch die direkte Messung des calorimetrischen Effekts nicht die ganze Verbrennungswärme, sondern dieselbe vermindert um den Betrag der Verbrennungswärme des gebildeten Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd. Um den Fehler zu eliminiren, bestimmten sie zunächst durch einen besonderen Versuch die Verbrennungswärme von Kohlenoxyd in Sauerstoff zu Kohlensäure und fanden für 1 Grm. Kohlenoxyd 2403 Cal. Durch Berücksichtigung dieser Wärmemenge ergab sich für die vollständige Verbrennungswärme von 1 Grm. Holzkohle zu Kohlensäure der Betrag von 8080 Cal. Ihre Schlüsse gehen aber noch weiter. Aus der für die Verbrennungswärme von 1 Grm. Kohlenoxyd angegebenen Zahl ergiebt sich für diejenige Menge ($\frac{7}{3}$ Grm.) Kohlenoxyd, in welcher 1 Grm. Kohlenstoff enthalten ist, die Verbrennungswärme $2403 \cdot \frac{7}{3} = 5607$ Cal., und durch Subtraktion dieser Zahl von 8080 folgt die Verbrennungswärme von 1 Grm. Holzkohle zu Kohlenoxyd: 2473 Grm., wenn man das »Princip der successiven Wärmen« als richtig annimmt, welches FAVRE und SILBERMANN, wie früher HESS, ohne besondere Begründung als evident hinstellen. Doch beweisen sie die Richtigkeit dieser Ueberlegung noch besonders dadurch, dass sie durch Variirung der Versuche immer wieder zu denselben Zahlen gelangen. Auffallend finden sie den Umstand, dass die Kohle bei der Aufnahme des ersten Sauerstoffäquivalents beträchtlich weniger Wärme entwickelt, als bei der Aufnahme des zweiten, und sprechen die Ansicht aus, dass diese Differenz wahrscheinlich nicht existiren würde, wenn man die Wärme kennte, die dazu dient, um die Kohle zu vergasen, bezw. in denjenigen Zustand zu bringen, wo sie sich mit Sauerstoff verbinden kann.

Andere Modifikationen des Kohlenstoffs (Graphit, Diamant) liefern verschiedene Verbrennungswärmen; also bedingt der Uebergang einer Modifikation in eine andere eine Entwicklung bezw. Absorption von Wärme. Desgleichen wurde die Verbrennungswärme verschiedener Kohlenwasserstofte, sowie von Aethern, Alkoholen, fetten Säuren, endlich von Schwefel in verschiedenen Modifikationen

---

181) l. c. 182) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 252. 1875. 183) POGG. Ann. 143, pag. 497. 1871. 184) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 403. 1875. 185) Thermochem. Unters. II., pag. 453. 186) l. c. 187) POGG. Ann. 143, pag. 377. 1871. 188) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 408. 1875. 189) Ibid. 12, pag. 271. 1875. 190) Ibid. (2) 12, pag. 278. 1875. 191) Ann. chim. phys. (5) 20, pag. 504. 1880. 192) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 261. 1875. 193) Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 23. 1888. 194) Thermochem. Unters. III., pag. 451. 195) Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 433. 1879. 196) Ibid. (5) 29, pag. 241. 1883. 197) Journ. pr. Chem. (2) 12, pag. 85. 1875. 198) Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 187. 1875. 199) Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 436. 1877. 200) Thermodynamische Studien, herausgegeben von OSTWALD, pag. 66. 1892. 201) Zur Thermodynamik chem. Vorgänge, Berl. Sitz.-Ber., 2. Febr. 1882, Ges. Abh. 2, pag. 958, 1883. 202) Le Potentiel thermodynamique, Paris 1886. 203) Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 608. 1889. 204) GIBBS, Thermodynamische Studien, pag. 69. 205) Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 449, 513. 1888; 4, pag. 31. 1889, 5, pag. 198. 1890. 206) POGG. Ann. 103, pag. 177. 1858. 207) Berl. Ber. 2, pag. 137. 1869; 4, pag. 635, 779. 1871; 9, pag. 749. 1876; LIEB. Ann. Suppl. 8, pag. 112. 1870—72. 208) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas. 8, pag. 257. 1889. 209) Wiss. Abh. 2, pag. 987. 1883. 210) Compt. rend. 104, pag. 683. 1887; Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 568. 1888. 211) Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 504. 1891. 212) Vergl. PLANCK, WIED. Ann. 15, pag. 446. 1882. 213) GIBBS, Thermodyn. Studien, pag. 183; BOLTZMANN,

Digitized by Google

bestimmt und dabei auch nach stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten gesucht, die indessen wegen der allen Daten zu Grunde gelegten unzweckmässigen Gewichtseinheit (1 Grm. des verbrannten Stoffes) nicht klar hervortreten können, da bei jeder Vergleichung der Verbrennungswärme homologer Verbindungen mehr oder weniger complicirte Umrechnungen von der Art der oben durchgeführten vorgenommen werden müssen. Doch verdient noch besondere Erwähnung die Berechnung der Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus Schwefel und Kohle, als der erstmaligen Constatirung einer Verbindung, die sich unter Wärmeabsorption aus ihren Elementen zusammensetzt. Da die Verbrennungswärme von 1 Grm. rhombischen Schwefel zu 2220 Cal., die von 1 Grm. Holzkohle zu 8080 Cal. gefunden wurde, so würde die gesonderte Verbrennung der in 1 Grm. Schwefelkohlenstoff (CS_2) enthaltenen Mengen Schwefel und Kohle ergeben:

$$\frac{32}{38} \cdot 2220 + \frac{6}{38} \cdot 8080 = 3146{\cdot}3 \text{ Cal.},$$

während die Verbrennungswärme von 1 Grm. Schwefelkohlenstoff 3400·5 beträgt. Die Differenz dieser Wärmemengen: 254·2 müsste also absorbirt werden, wenn sich rhombischer Schwefel und Holzkohle direkt zu Schwefelkohlenstoff verbinden könnten. FAVRE und SILBERMANN finden die Erklärung dieses Resultates schwierig, und äussern ihre Ansicht nur kurz dahin, dass die Wärme, welche von den Elementen Schwefel und Kohle aufgenommen werden muss, um denjenigen Zustand anzunehmen, der ihre Verbindung ermöglicht, den Betrag der Wärmeentwicklung bei der eigentlichen Verbindung (die sie als nothwendig positiv voraussetzen) übersteigt.

Der zweite Abschnitt (17) der Arbeit enthält die Messung einer Anzahl von Zersetzungswärmen, zunächst Stickstoffoxydul (N_2O). Da die Verbrennung von Kohle in Stickstoffoxydul eine grössere Wärmeentwicklung liefert als in reinem Sauerstoff, so folgt, dass die Zersetzung von Stickstoffoxydul in Sauerstoff und Stickstoff von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, die im Mittel zu 1154 Cal. für 1 Grm. gebildeten Sauerstoff berechnet wird. Die direkten Versuche, in denen Stickoxydul durch die Hitze verbrennender Kohle zersetzt wurde, ergaben den Werth 1090·5 Cal., in angenäherter Uebereinstimmung. Die Erklärung für die positive Wärmeentwicklung bei der Zersetzung finden die Verfasser in der dabei

Wien. Ber. 76, pag. 373. 1877; 78, pag. 733. 1878; Lord RAYLEIGH, Phil. Mag., April 1875; PLANCK, WIED. Ann. 19, pag. 358. 1883. 214) PLANCK, WIED. Ann. 32, pag. 483. 1887. 215) LIEB. Ann. 170, pag. 192. 1873. 216) Thermodyn. Studien, pag. 203. 217) Beibl. 4, pag. 751. 1880. 218) WIED. Ann. 22, pag. 65. 1884. 219) Ibid. 24, pag. 454. 1885; 27, pag. 606. 1886. 220) PLANCK, WIED. Ann. 31, pag. 199. 1887. 221) Ibid. 22, pag. 68. 1884. 222) VAN'T HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 322. 1890. 223) WIED. Ann. 32, pag. 489. 1887. 224) Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884. Lois de l'équilibre chimique, Schwed. Akad. d. Wiss. 21, No. 17. 1885; Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 481. 1887. 225) WIED. Ann. 44, pag. 385. 1891; NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 140. 1892. 226) H. v. HELMHOLTZ, Ber. d. Berl. Acad. 1, pag. 647. 1883. 227) Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss., pag. 228. 1891. 228) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 631. 1887. 229) Ibid. 2, pag. 36, 270. 1888; PLANCK, WIED. Ann. 34, pag. 139. 1888. 230) Zeitschr. phys Chem. 3, pag. 170, 241. 1889; P. WALDEN, Ibid. 8, pag. 433. 1891. 231) Ibid. 6, pag. 259. 1890. 232) Ibid. 4, pag. 96. 1889; 9, pag. 339. 1892. 233) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 481. 1887. 234) Ibid. 1, pag. 631. 1887; 2, pag. 491. 1888. 235) Ibid. 2, pag. 405. 1888. 236) Ibid. 8, pag. 110. 1891. 237) Ibid. 2, pag. 284. 1888. 238) OSTWALD, ibid. 3, pag. 588. 1889. 239) Ibid. 4, pag. 372. 1889. 240) Ibid. 6, pag. 16. 1890; 8, pag. 110. 1891; 9, pag. 137. 1892. 241) Ibid. 5, pag. 1. 1890.

Digitized by Google

eintretenden Volumencontraction des Sauerstoffs, der im *status nascens*, so wie er unmittelbar aus der Zersetzung des Stickoxyduls hervorgeht, das doppelte Volumen von demjenigen einnimmt, welches er im freien Zustand besitzt. Ferner wird die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2), sowie von Silberoxyd (Ag_2O) gemessen. Letztere ist negativ, für 1 Grm. gebildeten Sauerstoff 320·8 Cal., also haben wir hier einen chemischen Process, der unter Wärmeabsorption erfolgt. Doch sind die Verfasser der Ansicht, dass die eigentliche Zersetzung, wie in den vorigen Fällen, unter positiver Wärmeentwicklung verläuft, und dass die Aufnahme von Wärme nur dem Uebergang des Sauerstoffs aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand zuzuschreiben ist. Die Zersetzungswärmen von kohlensaurem Kalk ergeben sich je nach der Modifikation (Kalkspath, Aragonit) verschieden.

Die folgenden drei Abschnitte (18) stehen den beiden ersten an Bedeutung etwas nach. Das Quecksilbercalorimeter, welches im ersten derselben zu ausgedehnter Anwendung kommt, ist, wie J. Thomsen zuerst nachgewiesen hat, mit erheblichen Fehlerquellen behaftet. Gemessen wurden Lösungs-, Hydratations- und Neutralisationswärmen in wässrigen Lösungen, ferner Verbindungswärmen von Metallen mit Sauerstoff und den Halogenen, specifische und latente Wärmen, Compressions- und Condensationswärmen von Gasen, wobei jedoch der Einfluss der äusseren Arbeit nicht genügend berücksichtigt werden konnte.

Wichtiger ist die im vierten Abschnitt vollzogene Umrechnung der bisher auf 1 Grm. eines Stoffes bezogenen Wärmeentwicklung auf die Gewichtsäquivalente der reagirenden Stoffe, von den Verfassern als »Wärmeäquivalent« bezeichnet, die erst eine bequeme Vergleichung der thermochemischen Effekte verschiedener Reactionen ermöglicht. Hier findet sich auch zum ersten Mal der für die Fortbildung der Theorie interessante Satz ausgesprochen, dass die beständigste Verbindung die ist, deren Bildung von der grössten Wärmeentwicklung begleitet ist, was an einzelnen Beispielen bestätigt wird. Das Phänomen der Thermoneutralität neutraler gelöster Salze führen Favre und Silbermann allgemeiner als von Hess (pag. 569) einerseits und von Andrews (pag. 570) andererseits geschehen, auf den Umstand zurück, dass die Neutralisationswärme bei der Bildung eines löslichen Salzes sich additiv zusammensetzt aus zwei Gliedern, von denen das eine nur von der Natur der Säure, das andere nur von der Natur der Base abhängt. Für unlösliche Salze gelten im Allgemeinen andere Gesetze als für lösliche, da nur die Zustände in Lösungen miteinander vergleichbar sind. Man kann aber dieselben Gesetze auch für unlösliche Salze aussprechen, insofern man von ihrer Unlöslichkeit absieht, und gelangt so zu einer theoretischen Bestimmung der Neutralisationswärme unlöslicher Salze, bezogen auf einen idealen Lösungszustand. Den Abschluss des Werkes machen Untersuchungen über die chemischen Wirkungen der Sonnenstrahlen, besonders auf Chlor, und über elektrochemische Erscheinungen.

Fast gleichzeitig mit diesen letzten Untersuchungen von Favre und Silbermann veröffentlichte Julius Thomsen, damals Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Kopenhagen, seine erste Abhandlung (19) über die »Grundzüge eines chemischen Systems« und eröffnete dadurch die lange Reihe der werthvollsten Beiträge zur Entwicklung der Thermochemie. Seine Ueberlegungen beruhen auf den Sätzen: »Die Intensität der chemischen Kraft ist in demselben Körper bei unveränderter Temperatur dieselbe« und »die ganze durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärmemenge ist ein Maass für die durch

den Process entbundene chemische Kraft«. In diesen Sätzen ist das Wort »Kraft«, wie es damals auch im andern Zusammenhang häufig vorkam (Erhaltung der Kraft, lebendige Kraft) im heutigen Sinne von »Arbeit« genommen, und es ist damit nichts Anderes als das Princip der Erhaltung der Energie ausgesprochen, in seiner Anwendung auf chemische Vorgänge. Für die Grösse der in einer Verbindung enthaltenen chemischen Kraft braucht THOMSEN die Bezeichnung »thermodynamisches Aequivalent«, und gelangt so zu dem Satz, dass die Wärmetönung einer Reaction (welches Wort THOMSEN einführt, um damit gleichzeitig Wärmeentwicklung, positive Wärmetönung, und Wärmeabsorption, negative Wärmetönung, zu bezeichnen) gleich ist der Differenz der thermodynamischen Aequivalente der Stoffe vor und nach der Reaction. Hierin ist das Gesetz der constanten Wärmesummen von HESS enthalten. Die Grösse der Wärmetönung bezieht THOMSEN auf die Gewichtsäquivalente der reagirenden Stoffe (Sauerstoff = 1) und auf Calorien, und schreibt zur Charakterisirung dieser Grösse die Molekularformeln der Stoffe, durch ein Komma getrennt, nebeneinander, das Ganze in eine runde Klammer eingeschlossen. So bedeutet (Pb, S, O_4) die Wärmetönung bei der Bildung eines Aequivalents schwefelsauren Bleioxyds aus seinen Elementen. Ausdrücklich hebt er den Unterschied in der Bedeutung folgender Symbole: (PbS, O_4), (Pb, SO_4), (PbO, SO_3) u. s. w. hervor. Bezeichnet man ferner das thermodynamische Aequivalent eines einzelnen Stoffes durch Einklammerung seiner Molekularformel, so ergiebt sich unmittelbar folgende Identität:

$$(Pb, S, O_4) = (Pb) + (S) + (O_4) - (PbSO_4).$$

Daraus der fundamentale Satz: »Ist die Summe der thermodynamischen Aequivalente der Bestandtheile der zu bildenden Verbindung grösser als das thermodynamische Aequivalent der Verbindung, so ist die Bildung der Verbindung von einer Wärmeentwicklung begleitet, im entgegengesetzten Fall tritt eine Absorption von Wärme ein.«

Aehnlich ist das Symbol der Lösungswärme und der Verdünnungswärme, z. B. (H_2SO_4, Aq) zu verstehen.

Die ferner noch von THOMSEN eingeführte Unterscheidung zwischen »isodynamen« und »heterodynamen« Körpern, je nachdem zwei verschiedene Körper gleiche oder verschiedene thermodynamische Aequivalente besitzen, musste sich in der Folge als unfruchtbar erweisen, weil die Vergleichung der thermodynamischen Aequivalente verschiedener Systeme nur dann einen Sinn hat, wenn die Systeme auf irgend eine Weise in einander übergehen können.

Den theoretischen Erörterungen folgten bald experimentelle Untersuchungen (20) über die Verdünnungswärme von wässrigen Lösungen verschiedener Oxyde in wechselnden Concentrationen, nämlich Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Essigsäure, Weinsäure, endlich auch von Kali- und Natronlauge. Es sollte daran das von HESS aufgestellte »Gesetz der vielfachen Wärmeverhältnisse« (pag. 568) geprüft werden. THOMSEN verfuhr in ganz derselben Art wie HESS, indem er verschiedene Hydrate dieser Lösungen mit einer grossen Menge Wasser mischte und die Wärmeentwicklung bestimmte. Um einer besonderen Messung der specifischen Wärme der Lösungen überhoben zu sein, gebrauchte er den Kunstgriff, die Wassermenge, welche zur Verdünnung einer Lösung diente, von etwas tieferer Temperatur als diese zu nehmen, und zwar so, dass die bei der Mischung entwickelte Wärme gerade hinreichte, um das Ganze auf die ursprüngliche Temperatur der Lösung zu bringen. Dann hat die entwickelte Wärme nur

Digitized by Google

dazu gedient, um reines Wasser um ein bestimmtes Temperaturintervall (bei den Versuchen nicht über 1°) zu erwärmen. Das Gesetz von HESS wurde nicht bestätigt; denn das allgemeine Resultat lautet: Die Grösse der Wärmeentwicklung ist von der Natur des Oxyds und von der in dem Hydrat enthaltenen Wassermenge abhängig. Sie steigt mit der Menge des zugesetzten Wassers, ohne ihr proportional zu sein, und erreicht erst ein Maximum von bestimmbarer Grösse, wenn die Menge des Wassers unendlich gross wird. Dagegen ergab sich für das Gesetz der constanten Wärmesummen (pag. 568) eine ausgezeichnete Bestätigung, als THOMSEN die mit Hilfe dieses Gesetzes aus seinen Versuchen berechneten Hydratationswärmen der Schwefelsäure (H_2SO_4, H_2O), (H_2SO_4, $3H_2O$) und (H_2SO_4, $5H_2O$) mit den direkten Messungen von FAVRE und SILBERMANN (21) verglich. Er versuchte dann auch für die gemessene Verdünnungswärme theoretische Gesetze aus atomistischen Vorstellungen abzuleiten, die indessen keine weitere Ausbildung erfahren haben.

Die nächste Experimentaluntersuchung stellte THOMSEN (22) an über das gegenseitige Verhalten der Oxyde in wässriger Lösung, indem er durch Messung der Wärmetönungen zu entscheiden suchte, ob sich eine Säure, wenn sie in wechselnder Menge mit einem basischen Oxyd gemischt wird, sich mit diesem in der Lösung in bestimmtem Gewichtsverhältniss verbindet. Durch die ausschliessliche Anwendung verdünnter Lösungen wurde der etwaige Einfluss der Verdünnungswärme eliminirt und damit zugleich auch die Frage nach der specifischen Wärme der angewandten Lösungen erledigt, da THOMSEN durch besondere Versuche nachweisen konnte, dass es bei der Wärmecapacität einer verdünnten Lösung genügt, nur die in ihr enthaltene Wassermenge zu berücksichtigen. Diese Untersuchungen haben deshalb eine hohe principielle Bedeutung, weil durch sie zum ersten Male gezeigt wird, wie sich die schwierige Frage nach der chemischen Beschaffenheit der Stoffe im Zustand der Lösung auf thermochemischem Wege behandeln lässt. Das Ergebniss war, dass THOMSEN dazu geführt wurde, die Säuren in zwei Klassen zu theilen: Die »vollständigen« und die »unvollständigen« Säuren. Erstere, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, vereinigen sich in einem einzigen constanten Gewichtsverhältniss, dem der Aequivalente, mit den Basen (Natron, Kali); ein etwaiger Ueberschuss, sei es der Säure oder der Base, bleibt unverbunden in der Lösung. Die bei der Vermischung eintretende Wärmetönung entspricht genau der Neutralisationswärme der eingetretenen Verbindung. Eine »unvollständige« Säure dagegen, wie Borsäure, Phosphorsäure, ist, selbst wenn sie im Ueberschuss zugesetzt wird, nicht im Stande, die Basis in der wässrigen Lösung vollständig zu sättigen; denn die Wärmeentwicklung steigt stets mit der Menge der Säure, anfangs fast proportional, später langsamer. Daraus wird gefolgert, dass bei diesen Körpern die Masse eine ebenso bedeutende Rolle spielt, wie ihr specifischer Charakter. Nach späteren Messungen ist allerdings bekanntlich ein derartiger scharfer Unterschied zwischen vollständigen und unvollständigen Säuren nicht mehr aufrecht zu erhalten, aber es sind doch hierdurch zunächst die Grenzen festgelegt, zwischen denen sich die wirklichen Vorgänge abspielen.

Daran schloss sich die Frage nach dem Verhalten einer neutralen Salzlösung, zu welcher eine fremde Säure zugesetzt wird, falls beide Säuren »vollständige« Säuren sind, z. B. ein Aequivalent Kalinitrat versetzt mit einem Aequivalent Schwefelsäure, alles natürlich in verdünnter Lösung. Von vorneherein sind drei Möglichkeiten denkbar: Erstens: Das Salz wird gar nicht verändert. Dann

Digitized by Google

darf gar keine Wärmetönung auftreten. Zweitens: das Salz wird von der Schwefelsäure vollständig zersetzt, indem sich Salpetersäure und Kalisulfat bildet. Dann muss die Wärmetönung gleich der Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren sein, bezogen auf die ganze Menge der vorhandenen Basis. Da nun (in neuerer Bezeichnung, H = 1 gesetzt) die Neutralisationswärmen

$$(\frac{1}{2}H_2SO_4 \text{ aq}, \text{ KHO aq}) = 15368 \text{ Cal.}$$
$$(HNO_3 \text{ aq}, \text{ KHO aq}) = 13144 \text{ „}$$

betragen, so müsste die Differenz 2224 Cal. sich entwickeln. Die dritte Möglichkeit endlich ist, dass das Salz von der Schwefelsäure nur theilweise zersetzt wird, und sich also nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes alle 4 Stoffe: Kalinitrat, Kalisulfat, Schwefelsäure und Salpetersäure gleichzeitig in der Lösung befinden. Dann ist die Wärmetönung kleiner als im vorigen Falle, nämlich gleich der Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren, bezogen auf die Menge des zersetzten Salzes. Thomsen fand nun bei der Ausführung des Versuches statt der oben berechneten 2224 Cal. nur 520 Cal. und schloss daraus, dass ein Aequivalent Kalinitrat durch ein Aequivalent Schwefelsäure zu einem gewissen Theil zersetzt wird. Die beobachtete Wärmeentwicklung stieg langsam, wenn die Menge der zugesetzten Schwefelsäure vergrössert wurde, erreichte aber niemals den vollen Betrag von 2224 Cal. Offenbar kann man aus der gemessenen Wärmeentwicklung die Menge des zersetzten Salzes bestimmen, und diese Berechnung ist so lange gänzlich unanfechtbar, als die Voraussetzung zutrifft, dass eben nur die genannten vier Stoffe sich in der Lösung befinden. Freilich hat sich später gezeigt, dass weder in diesem noch in den meisten ähnlichen Fällen die Verhältnisse so einfach liegen.

Thomsen versäumte nicht, die so vollzogene Analyse der Lösung eines Gemisches von Kalinitrat und Schwefelsäure für die Theorie der chemischen Verwandtschaft zu verwerthen. Bis dahin hatte sich die Verwandtschaftslehre gänzlich unabhängig von der Thermochemie entwickelt, und zwar im Wesentlichen nach zwei verschiedenen Seiten hin. Die eine, ältere Richtung war hauptsächlich vertreten von Geoffroy (1718) und Bergmann (23) (1783). Sie statuirte zwischen je zwei Stoffen eine bestimmte constante Grösse der chemischen Verwandtschaft, die sich bei allen chemischen Prozessen in der Art bethätigt, dass der Verlauf des Prozesses zur Befriedigung der stärksten Verwandtschaftstriebe führt; höchstens gestand man der Temperatur einen gewissen Einfluss auf die Stärke der Verwandschaft zu. Ihr Ziel war die Aufstellung von Verwandtschaftstabellen, für jeden Körper eine besondere, in welchen alle chemischen Stoffe je nach der Grösse ihrer Verwandtschaft mit dem betreffenden Körper geordnet erscheinen, so dass jeder Stoff alle folgenden aus ihren Verbindungen mit dem Körper austreibt, während umgekehrt er selber von jedem vorhergehenden ausgetrieben wird. Hierin liegt offenbar die Voraussetzung mit enthalten, dass alle chemischen Processe bis zur vollständigen Beendigung verlaufen. Gegen diese Annahme trat Berthollet (24) mit seinem Werke über das chemische Gleichgewicht (1803) auf, in welchem ausgeführt ist, dass der Verlauf und die Beendigung einer Reaction wesentlich durch wechselnde Umstände bedingt wird, so namentlich durch die »chemische Masse« der wirkenden Stoffe, d. h. ihre Gewichtsmenge dividirt durch ihre »Sättigungscapacität« (Aequivalentgewicht), ausserdem aber durch physikalische Bedingungen, wie Temperatur, Aggregatzustand u. s. w. Berthollet ging sogar schliesslich so weit, die Existenz von constant zusammengesetzten Verbindungen überhaupt zu negiren, indem er z. B. die Oxyde auf

Digitized by Google

gleiche Stufe mit den Lösungen und Legirungen stellte und constante Gewichtsverhältnisse für Ausnahmen erklärte. Darin wurde er allerdings von PROUST gänzlich *ad absurdum* geführt, was leider auch den berechtigten Seiten seiner Theorie eine Zeit lang grossen Schaden zugefügt hat.

Der von THOMSEN constatirten Thatsache einer partiellen Zersetzung des Kalinitrats durch Schwefelsäure gegenüber ist natürlich die BERGMANN'sche Theorie in reiner Entwicklung nicht mehr aufrecht zu erhalten, da dieselbe die vollständige Verdrängung der schwächeren Säure fordern würde. Dagegen ladet die Theorie von BERTHOLLET zur Prüfung ein, und THOMSEN stellt die mathematische Bedingung dafür auf, dass, bei wechselnden Mengen zugesetzter Schwefelsäure, nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts die chemischen Massen, d. h. die Zahlen der Aequivalente beider Salzmengen, sich verhalten wie die der im Ganzen vorhandenen Säuremengen. Die Uebereinstimmung mit der Erfahrung ist, wie heute leicht zu übersehen, nicht in allen Richtungen zufriedenstellend, weshalb THOMSEN von ferneren Versuchen weitere Aufklärung erwartet.

Im Gegensatz zu diesen Erscheinungen, in welchen das Salz einer »vollständigen« Säure durch eine andere vollständige Säure zersetzt wird, zeigten ähnliche Versuche mit Salzen »unvollständiger« Säuren (doppelt borsaures Natron, dreifach phosphorsaures Natron), dass sie schon von 1 Aequivalent Schwefelsäure vollständig zersetzt werden.

Durch diese Resultate angeregt, wandte sich THOMSEN nun dem näheren Studium der chemischen Verwandtschaft oder Affinität zu und suchte als der erste dieselbe auf thermochemischem Boden zu begründen. Ihn leitete dabei die alte Erfahrung, dass die energischsten Reactionen in der Regel diejenigen sind, welche mit der grössten Wärmeentwicklung verlaufen. Er argumentirte (25) also: »Affinität ist die Kraft, welche die Bestandtheile einer Verbindung zusammenhält. — Um eine Verbindung zu zersetzen, d. h. um die Affinität zu überwinden, ist eine Kraft nothwendig, deren Grösse durch die Wärmetönung gemessen werden kann, die bei der Bildung der Verbindung aus ihren fraglichen Bestandtheilen hervortritt.« Da nun die stärkere Kraft die schwächere überwindet, so gehen die Veränderungen im Sinne der stärkeren Affinität vor sich, und daraus folgt der Grundsatz: »Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.« Dabei beruft sich THOMSEN auf den Satz der Mechanik, dass beim Eintritt einer Bewegung die »Summe der statischen Momente« aller Kräfte positiv ist, übersieht freilich den generellen Unterschied, der darin besteht, dass die durch den Eintritt der Bewegung erzeugte kinetische Energie ihrem Wesen nach nur positiv sein kann, weil sie in der Ruhelage Null ist, während dies bei der Wärme-Energie nicht zutrifft. Vielmehr liegt in der Annahme, dass die Affinität, wenn man sie durch die Wärmetönung definirt, zugleich auch den Sinn der chemischen Kräfte ergiebt, eine unbewiesene Voraussetzung. Wäre übrigens der obige Grundsatz strenge richtig, so wäre auch nicht einzusehen, weshalb seine Gültigkeit sich nur auf Wirkungen von »rein chemischer Natur« und nicht auch auf physikalische, z. B. Lösungsvorgänge erstrecken sollte; denn die Bedingung der rein chemischen Wirkungen, die THOMSEN selber dahin erläutert, dass sie Verbindungen der Stoffe nach constanten Gewichtsverhältnissen darstellen, spielt ja bei der Ableitung des Grundsatzes gar keine Rolle.

So wenig also dieser Satz in seiner allgemeinen Bedeutung zu rechtfertigen ist, so entspricht er immerhin einer grossen Reihe von einzelnen Thatsachen,

Digitized by Google

und ist daher auch eine Zeit lang der Entwicklung der Verwandtschaftslehre förderlich gewesen. THOMSEN weist zunächst seine Gültigkeit für einige Sauerstoffverbindungen nach, indem er die Oxydationswärmen verschiedener Metalle nach der Grösse ordnet: es folgen sich, von geringeren zu höheren Werthen der Wärmeentwicklung fortschreitend: Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Eisen und Zinn. Da nun die Oxydationswärme des Wasserstoffs zwischen der des Bleis und der des Eisens liegt, so folgt, dass Eisen und Zinn Wasserdampf zersetzen können, während die übrigen Oxyde durch Wasserstoff reducirt werden. Aehnlich werden die Affinitäten der Metalle zu den Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt und in Reihen geordnet, welche stark an die alten BERGMANN'schen Verwandtschaftstafeln erinnern; in der That muss ja nach dieser Anschauung jeder chemische Process bis zur vollständigen Verdrängung der schwächeren Affinität führen.

Umgekehrt kann man aus der Thatsache, dass ein Stoff eine bestimmte Verbindung zersetzt, einen Rückschluss auf die Bildungswärme dieser Verbindung machen, wofür mannigfache Beispiele angeführt werden. Recht gut fügen sich auch dem Grundsatz die spontanen Zersetzungen, welche mit Wärmeentwicklung erfolgen, wie die von Knallmetallen, Chlorstickstoff, oxalsaurem Silberoxyd, Wasserstoffsuperoxyd und chlorsaurem Kali, schlecht aber die, welche unter Wärmeabsorption erfolgen. Für diesen Fall ist es nöthig, eine Einschränkung des Grundsatzes vorzunehmen, — eine Aufgabe, der sich in der Folge besonders BERTHELOT gewidmet hat.

Unter BERTHELOT's zahlreichen thermochemischen Untersuchungen ist die erste (26) wesentlich theoretischen Inhalts, sie behandelt hauptsächlich das aus der mechanischen Wärmetheorie entspringende »Princip der Wärmeäquivalenz der chemischen Umwandlungen«, in welchem gesagt wird, dass die Wärmeentwicklung ausser von der geleisteten äusseren Arbeit (deren Einfluss auf die chemische Wärmetönung hier zum ersten Mal betont wird) einzig und allein abhängt von dem Anfangszustand und dem Endzustand des Systems, und zwar nicht nur von den chemischen, sondern auch von allen physikalischen Bedingungen dieser beiden Zustände, so namentlich von der Temperatur und vom Aggregatzustand der einzelnen Stoffe. Es müssen also verschiedene Werthe für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs erhalten werden, je nachdem die Verbrennung bei constantem Volumen, also ohne äussere Arbeitsleistung, oder mit äusserer Arbeitsleistung erfolgt, oder je nachdem das gebildete Wasser als Dampf oder als Flüssigkeit, wärmer oder kälter erhalten wird. Daher ist auch ganz allgemein die chemische Wärmetönung abhängig von der Temperatur, und zwar gilt hier offenbar folgendes, schon früher von KIRCHHOFF (27) ausgesprochenes Gesetz: Der Unterschied, der sich in der Wärmetönung zeigt, je nachdem die Reaction bei einer tieferen Temperatur t oder einer höheren Temperatur T vorgenommen wird, ist gleich der Differenz der Wärmemenge, welche das System vor der Reaction, und der, welche das System nach der Reaction von t auf T° erwärmt. Von diesem Satz macht BERTHELOT sehr ausgedehnte und verschiedenartige Anwendungen.

Sodann sucht er, um vergleichbare chemische Vorgänge und Wärmeentwicklungen zu erhalten, den Einfluss der physikalischen Umstände, besonders der Temperatur, zu eliminiren. Da nun dieser Einfluss nach dem eben ausgesprochenen Satze wesentlich bedingt ist durch die Differenz der specifischen Wärme des Systems vor und nach der Reaction, wobei die specifische Wärme

Digitized by Google

selber im Allgemeinen von der Temperatur abhängt, so handelt es sich darum, solche Zustände der Systeme in Vergleich zu bringen, in denen die specifische Wärme der Körper weder durch eine Temperaturänderung noch durch eine chemische Reaction beeinflusst wird. Diesen Bedingungen kommt der Gaszustand am nächsten, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist, weshalb BERTHELOT die Vermuthung ausspricht, dass bei geeigneter Temperaturerhöhung die specifischen Wärmen aller Gase constant sind und auch durch chemische Reactionen nicht beeinflusst werden. Dann ist die Reactionswärme thatsächlich unabhängig von der Temperatur, und man erhält die wahre chemische Wärmetönung *(chaleur atomique de combinaison)*, welche allein zur Vergleichung verschiedener chemischer Vorgänge herangezogen werden darf. Ein anderer Fall, in welchem die specifische Wärme wenig oder gar nicht von der Temperatur beeinflusst wird, findet sich verwirklicht auf der entgegengesetzten Seite, im festen Aggregatzustand, also bei genügender Erniedrigung der Temperatur. Auch in diesem Zustand sind also chemische Processe und Wärmetönungen vergleichbar. Die Frage, ob man auf diesem zweiten Wege zu der nämlichen wahren chemischen Wärmetönung gelangt, wie auf dem ersten, wirft BERTHELOT auf, lässt sie aber offen. Die chemischen Vorgänge in Lösungen sind nur dann vergleichbar, wenn man sorgfältig auf die Herstellung der nämlichen physikalischen Bedingungen bedacht ist. Das kann namentlich geschehen durch gleichmässige Anwendung von sehr verdünnten Lösungen, die eine Art von molekularer Disgregation zeigen, welche die physikalischen Unterschiede zum grossen Theil verschwinden lässt. Hieran knüpft sich eine Reihe weiterer einzelner Betrachtungen und Spekulationen, unter welchen besonders eine hervorgehoben zu werden verdient, die in der Folge für die Bestimmung der Bildungswärme organischer Verbindungen von grösster Bedeutung geworden ist; sie basirt auf dem leicht zu beweisenden Satze: »Die Differenz der Verbrennungswärmen zweier chemisch äquivalenter Systeme ist gleich der Wärmeentwicklung, die dem Uebergang des einen Systems in das andere entspricht.«

Mit einer zweiten, sehr umfangreichen Abhandlung betritt BERTHELOT (28) das Gebiet der Verwandtschaftslehre, und zwar genau von der nämlichen Seite wie vorher THOMSEN. Er unterscheidet zunächst die »endothermischen« und die »exothermischen« Vorgänge. Die letzteren findet er ohne Weiteres begreiflich, von den ersten sagt er: »Man darf nicht glauben, dass die Wärme durch den einfachen Vorgang der Annäherung der Moleküle absorbirt wird; die Absorption entspricht vielmehr einer Arbeit, die aufgewendet werden muss, um die genannten Moleküle nach einer besonderen Anordnung zu disponiren.« Hier ist der Standpunkt vollständig ausgedrückt, von welchem aus BERTHELOT alle endothermischen Vorgänge auf exothermische zurückzuführen suchte. Allerdings stiess er schon damals in gewissen Fällen auf Schwierigkeiten, die ihm aber nicht unüberwindlich erschienen. Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, fassen wir BERTHELOT's Theorie in die von ihm später (29) formulirten drei Principien zusammen:

I. »Princip der molekularen Arbeiten: Die Menge der bei irgend einem Vorgang entwickelten Wärme ist das Maass der gesammten dabei geleisteten chemischen und physikalischen Arbeiten.« Dieser Satz dürfte mit mehr Recht eine Definition, als ein Princip genannt werden.

II. »Princip der Wärmeäquivalenz der chemischen Umwandlungen: Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper, das sich in einem bestimmten Zustand befindet, physikalische oder chemische Aenderungen erleidet, die es in

Digitized by Google

einen neuen Zustand überführen, ohne dass irgend eine äussere mechanische Wirkung eintritt, so hängt die Menge der bei diesen Veränderungen entwickelten oder absorbirten Wärme allein vom Anfangs- und vom Endzustand des Systems ab, und nicht von der Natur und der Reihenfolge der Zwischenzustände.« Dies Princip entspricht ganz dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie.

III. »Princip der grössten Arbeit: Jede chemische Aenderung, die sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach der Bildung desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welches die meiste Wärme entwickelt.« Durch diesen Satz soll das Problem der chemischen Verwandtschaft gelöst werden; er hat sich indessen in der Folge nicht als allgemein gültig erwiesen. Dass seine Durchführung in reinem Sinne nicht thunlich ist, erkannte BERTHELOT schon von vornherein durch die Ausschliessung der »Dazwischenkunft einer fremden Energie« an, und diese Klausel bot ihm lange Zeit hindurch eine Handhabe, um die an verschiedenen Stellen auftauchenden thatsächlichen Widersprüche im Sinne seines Princips zu erledigen. So ist auch ein grosser Theil der hier besprochenen ausgedehnten Arbeit der Erläuterung der Fälle gewidmet, in welchen das Auftreten einer fremden Energie die Forderungen des Princips der grössten Arbeit modificirt. Ihre Bedeutung wird folgendermaassen erörtert: Ein System, in welchem bereits die grösste Wärme entwickelt ist, besitzt nicht mehr in sich selbst die Energie, die nothwendig ist, um eine neue Umwandlung herbeizuführen. Jede solche Umwandlung erfordert daher eine Arbeit, die nur von Aussen kommen kann. Als fremde Energien bezeichnet BERTHELOT die von Aussen zugeführte Wärme, die Elektricität, die Lichtstrahlen, die chemisch wirksamen Strahlen, doch kommt er damit noch nicht aus. Um die chemischen Vorgänge in Lösungen zu erklären, die mit Temperaturerniedrigung verknüpft sind, wie z. B. die Einwirkung von Schwefelsäure auf neutrales Natriumsulfat, wobei sich eine Quantität saures Salz bildet, führt er eine neue fremde Energie ein, die er als »Disgregationsenergie« bezeichnet. Abgesehen davon, dass die Existenz einer solchen Energieart gar nicht nachgewiesen werden konnte, bedeutet dies Verfahren nicht mehr eine Einschränkung, sondern eine Durchbrechung des Princips der grössten Arbeit. Denn es wird hierdurch ausgesprochen, dass selbst bei Ausschluss jeder äusseren Wirkung nicht die Wärmeentwicklung allein für den Verlauf eines chemischen Processes entscheidend ist, sondern dass ausserdem noch ein anderer, und zwar ein gänzlich uncontrollirbarer Faktor mitwirkt, da seinem Einfluss von vornherein gar keine Grenzen gezogen sind. Daher ist ersichtlich, dass man allerdings hiermit alle in Lösungen unter beliebig grosser Wärme-Absorption erfolgenden chemischen Vorgänge erklären kann, dass man aber gleichzeitig in keinem einzigen Falle mehr im Stande ist, auf Grund des Princips der grössten Arbeit eine bestimmte Voraussage über den Verlauf eines Processes zu machen. Dies zeigt sich auch deutlich durch die Schwierigkeit, die BERTHELOT darin findet, von dem Zustandekommen des chemischen Gleichgewichts in einer Lösung, in welcher zwei gerade entgegengesetzte Wirkungen sich compensiren, auf Grund seines dritten Princips Rechenschaft zu geben. Das beste Beispiel hierfür bot die von BERTHELOT (30) selber in Gemeinschaft mit PÉAN DE ST. GILLES genau untersuchte partielle Zersetzung von zusammengesetzten Estern und Wasser in Säuren und Alkohole. Da nämlich von den beiden entgegengesetzten chemischen Vorgängen (Bildung und Zersetzung der Ester) nothwendig der eine unter Wärmeabsorption, der andere unter Wärmeentwicklung erfolgt, deren Betrag allerdings in dem vorliegenden Falle sehr gering ist, so würde das Princip der grössten

Digitized by Google

Arbeit die vollständige Beendigung des Prozesses in der Richtung des exothermischen Vorganges fordern. Das thatsächliche Eintreten eines mittleren, scharf zu bestimmenden Gleichgewichtszustandes erklärt BERTHELOT durch die Dazwischenkunft der nur zu diesem Zweck erfundenen Disgregationsenergie, und fügt daran eine ausführliche, im Einzelnen schwer verständliche Erläuterung, die indess zu keiner zahlenmässig formulirbaren Beziehung führt. Auf diesem Standpunkt ist BERTHELOT (31) seitdem im Wesentlichen stehen geblieben, während auf der anderen Seite das Studium derartiger Gleichgewichtszustände in Lösungen oder Gasgemischen, welche zwei entgegengesetzten, sogen. »reciproken« Reactionen entsprechen, mächtige Fortschritte machte und dadurch dem Princip der grössten Arbeit schon heute den grössten Theil seines Ansehens genommen hat (32).

Den nächsten Anstoss in dieser Richtung gaben die Untersuchungen von J. THOMSEN (33) (1869) über die Einwirkung der Salpetersäure auf schwefelsaures Natron in stark verdünnter Lösung. Es waren im Wesentlichen dieselben Versuche wie die älteren schon oben besprochenen, doch in mehrfacher Beziehung verbessert, zunächst durch ein vollkommeneres Calorimeter, welches die Genauigkeit der Angaben bis auf mindestens $\frac{1}{2}\%$ verbürgte, sodann durch eine genauere Rücksichtnahme auf die verschiedenartigen chemischen Processe, die sich in der Lösung abspielen, und deren jedem eine bestimmte Wärmetönung zukommt. Zur Analyse dieser Vorgänge zog THOMSEN die Wärmetönung bei folgenden 7 einzelnen Reactionen in Rechnung:

1. Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure durch Natron
$(\frac{1}{2}SO_4H_2 \text{ aq}, NaOH \text{ aq}) = 15689$ cal. (H = 1 Grm.)
2. Die Neutralisationswärme der Salpetersäure durch Natron
$(NO_3H \text{ aq}, NaOH \text{ aq}) = 13617$ cal.

(Differenz der beiden Neutralisationswärmen: 2072 cal.)

3. Die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure. (Wärmeabsorption, welche mit der Menge der zugesetzten Salpetersäure gegen den eben berechneten Betrag von 2072 cal. hin wächst.)
4. Die Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure. (Wärmeentwicklung.).
5. Uebersättigung des schwefelsauren Natrons durch Schwefelsäure. (Ziemlich bedeutende Wärmeabsorption.)
6. Uebersättigung des salpetersauren Natrons durch Salpetersäure. (Kleinere Wärmeabsorption.)
7. Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpetersäure. (Unmessbar kleine Wärmetönung.)

Wenn nun eine Quantität schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure bis zu einem bestimmten Grade zersetzt wird, so kommen bei dieser Reaction eine Reihe einzelner Vorgänge ins Spiel, von der Art wie sie oben angeführt sind. Jeder derselben liefert eine bestimmte Wärmetönung, und die algebraische Summe aller dieser Wärmetönungen entspricht der gesammten Wärmetönung bei der Zersetzung. Man kann also durch die Messung der letzteren den Grad der Zersetzung, und mithin die Art des chemischen Gleichgewichts berechnen. THOMSEN zeigte nun vor allen Dingen, dass das chemische Gleichgewicht unabhängig ist von der Beschaffenheit des Anfangszustandes, wenn nur die Mengen der aufeinander reagirenden Stoffe bestimmt sind. Liess er z. B. auf 1 Grm. Aequivalent salpetersaures Natron 1 Aequivalent Schwefelsäure wirken, so erhielt er eine Wärmeentwicklung von 288 cal.; dagegen ergab die Zersetzung von 1 Aequivalent

Digitized by Google

schwefelsaures Natron durch 1 Aequivalent Salpetersäure eine Wärmeabsorption von 1752 cal. Nimmt man nun an, dass die Endzustände in beiden Fällen gleich sind, so muss die Differenz dieser beiden Beträge:

$$288 - (-1752) = 2040 \text{ cal.}$$

der Wärmeentwicklung bei der vollständigen Umwandlung von salpetersaurem Natron und Schwefelsäure in schwefelsaures Natron und Salpetersäure entsprechen. (Ob und in welcher Weise diese Umwandlung wirklich vollzogen werden kann, kommt gar nicht in Betracht, da es sich hier nicht um Affinitäten, sondern um Energieen handelt). In der That ist diese Zahl nahezu gleich der schon oben angegebenen Differenz von 2072 cal. zwischen den Neutralisationswärmen der Schwefelsäure und der Salpetersäure, wodurch die Richtigkeit der Annahme bewiesen ist. Führt man nun, um den so constatirten Gleichgewichtszustand zu charakterisiren, die oben angedeutete Berechnung aus, so ergiebt sich folgendes Resultat: »Wenn gleiche Aequivalente Natron, Salpetersäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung aufeinander reagiren, so tritt $\frac{2}{3}$ des Natrons in Verbindung mit der Salpetersäure und $\frac{1}{3}$ mit der Schwefelsäure. Die Salpetersäure hat demnach ein doppelt so grosses Bestreben sich mit der Basis zu sättigen, als die Schwefelsäure, und ist also auf nassem Wege eine bedeutend stärkere Säure als diese.« Hiernach ist klar, dass die Neutralisationswärme, welche ja bei der Schwefelsäure bedeutend grösser ist als bei der Salpetersäure, nicht das allgemeine Maass für die Affinität der Säure zur Basis abgeben kann. Da THOMSEN das Wort Affinität schon früher (pag. 577) für einen anderen Begriff verwendet hatte, musste er hier, wo es sich nicht um die Wärmetönung, sondern um die chemische Verwandtschaft handelt, ein neues Wort dafür einführen: er nennt »Avidität« das Bestreben der Säure, sich zu neutralisiren. Danach ist die Avidität der Salpetersäure dem Natron gegenüber doppelt so gross wie die der Schwefelsäure. Gegenwärtig wird bekanntlich die Affinität ziemlich allgemein als Verwandtschaft aufgefasst und dadurch das Wort Avidität entbehrlich gemacht.

Nach der Constatirung der Thatsachen schritt THOMSEN zur Prüfung der Verwandtschaftstheorieen. Die Theorie von BERTHOLLET kann der Wirklichkeit nicht entsprechen; denn da sie die chemische Masse einfach proportional der Zahl der Aequivalente setzt, müsste sie das Theilungsverhältniss 1 : 1 statt 1 : 2 ergeben. Auch eine Verallgemeinerung dieser Theorie durch Hinzufügung einer gewissen multiplicativen Constanten zu dem Verhältniss der Aequivalentzahlen konnte nur in dem speciellen Fall, dass gleiche Aequivalente von Salz und Säure angewendet wurden, aber nicht im allgemeinen Fall zu einer Uebereinstimmung mit der Erfahrung führen, weil der Gleichgewichtszustand gar nicht abhängt von den Mengen der ursprünglich vorhandenen Verbindungen. Dagegen entsprach den beobachteten Thatsachen vollkommen die inzwischen von C. M. GULDBERG und P. WAAGE (34) ausgearbeitete Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände, die in gewissem Sinne die vollständige Lösung des Verwandschaftsproblems enthält und deren wichtigster Vorzug darin besteht, dass sie alle Bedingungen des chemischen Gleichgewichts auf die gleichzeitig in der Lösung wirklich vorhandenen Stoffe, nicht auf die ursprünglich angewandten Mengen derselben zurückführt. Nach dieser Theorie müssen in jedem chemischen Gleichgewichtszustand die Kräfte (THOMSEN sagt: »Energieen«) je zweier einander entgegenwirkenden Processe einander gerade gleich sein. Die Kraft aber, mit welcher ein Process sich geltend zu machen sucht, ist proportional den augenblicklich vorhandenen Mengen der Stoffe, deren Anwesenheit für sein Eintreten

Digitized by Google

nothwendige Voraussetzung ist, und ausserdem einer gewissen nur von der Beschaffenheit des Processes abhängigen Constanten. Daraus ergiebt sich immer eine bestimmte Gleichung für das chemische Gleichgewicht. Wenn z. B. 4 Stoffe (Schwefelsaures Natron, Salpetersäure, salpetersaures Natron, Schwefelsäure), von denen sich je ein Aequivalent der beiden ersten in je ein Aequivalent der beiden letzten umsetzen kann, zusammen in eine Lösung gebracht werden, so wird Gleichgewicht eintreten, nachdem sich etwa x Aequivalente wirklich umgesetzt haben. War nun die anfängliche Zahl der Aequivalente: α, β, γ, δ, so ist im Gleichgewichtszustand ihre Zahl: $\alpha - x$, $\beta - x$, $\gamma + x$, $\delta + x$, und die Kraft, mit der eine weitere Umsetzung sich geltend zu machen sucht: $k \cdot (\alpha - x) \cdot (\beta - x)$; ferner die Kraft, mit der die reciproke Umsetzung sich zu vollziehen strebt: $k' \cdot (\gamma + x) \cdot (\delta + x)$, also die Bedingung des Gleichgewichts:

$$(\alpha - x) \cdot (\beta - x) = const \times (\gamma + x) \cdot (\delta + x).$$

Der Werth der Constanten ist durch einen einzelnen möglichst einfachen Versuch zu bestimmen. Diese Formel fand THOMSEN für alle seine Versuche anwendbar. Dieselben beschränkten sich nicht auf den angeführten speciellen Fall, sondern wurden zunächst ausgedehnt (35) auf verschiedene Wasserstoffsäuren: Die des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan, indem zur Neutralisation jedesmal Natron verwendet wurde. Von diesen Säuren besitzt die erste wesentlich dieselbe Avidität wie die Salpetersäure, die übrigen geringere Aviditäten. Ebenso verglich THOMSEN (36) die Aviditäten verschiedener Sauerstoffsäuren: Schwefelsäure, Selensäure, Unterschwefelsäure, schweflige und selenige Säure. Keine derselben erreicht an Stärke die Salzsäure und die Salpetersäure, die Selensäure kommt sowohl in Avidität wie auch in Neutralisationswärme der Schwefelsäure sehr nahe. Zur Prüfung der Frage, ob die Avidität einer Säure von der Basis abhängig ist, untersuchte THOMSEN die Zersetzung der Lösungen verschiedener Chlormetalle (Kalium, auch Ammonium, Magnesium, Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer) durch Schwefelsäure, bezw. die Zersetzung der Sulfate durch Salzsäure, und fand, dass die Avidität der Schwefelsäure, verglichen mit Salzsäure, in den Alkalisalzen kleiner ist (etwa 0·51) als in den Salzen der Magnesiareihe (0·72), in jeder Gruppe aber sich nahezu constant verhält.

Wenn auch von diesen Schlussfolgerungen einige in späterer Zeit modificirt werden mussten, und sich namentlich die Vorgänge innerhalb einer Lösung noch als viel verwickelter herausgestellt haben, als THOMSEN ursprünglich angenommen hat (vergl. unten § 184), so ist doch durch die geschilderte Arbeit, und durch die Anwendung ihrer Resultate auf die GULDBERG-WAAGE'sche Theorie der entscheidende Anfang zu einer exakten Behandlung der Lehre von der chemischen Verwandtschaft gemacht worden. Immerhin bedeuten die THOMSEN'schen Untersuchungen noch keinen Fortschritt in der Lösung des Problems, die Verwandtschaftslehre thermochemisch zu begründen. Denn seine thermochemischen Messungen bezwecken lediglich die Analyse der thatsächlich stattfindenden chemischen Vorgänge; sie bieten aber nicht das Mittel, den chemischen Gleichgewichtszustand nach einem allgemeinen Princip im Voraus zu berechnen. In letzterer Hinsicht nahm THOMSEN bekanntlich noch im Wesentlichen den BERTHELOT'schen Standpunkt der »grössten Wärmeentwicklung« ein, der für die Erforschung des chemischen Gleichgewichts in Lösungen gänzlich unfruchtbar ist. Nun zeigte zum ersten Mal die Theorie von GULDBERG und WAAGE, dass man von einem ganz anderen Standpunkt aus zu brauchbaren Resultaten gelangt; denn GULDBERG und WAAGE waren bei der Begründung ihrer Theorie garnicht von der Untersuchung der Wärme-

Digitized by Google

phänomene, sondern von atomistischen Vorstellungen ausgegangen. Daher konnte es eine Zeit lang scheinen, als ob die Thermochemie mit der Verwandtschaftslehre an sich garnichts zu thun hätte. Indess ergab sich bald, insbesondere durch die Untersuchungen von HORSTMANN (37) und von VAN'T HOFF (38), dass man die speciellen Vorstellungen von GULDBERG und WAAGE garnicht nöthig hat, um zu dem einfachen Ausdruck des von ihnen gefundenen Gesetzes zu gelangen, dass im Gegentheil dieses Gesetz sich an die allgemeinen Folgerungen reihen lässt, welche aus der Wärmetheorie wie für physikalische, so auch für chemische Zustandsänderungen fliessen. Nur kann hier nicht mehr der erste Hauptsatz der Wärmetheorie als Ausgangspunkt dienen, — denn dessen Anwendung auf die Chemie ist durch die Forschungen THOMSEN's und BERTHELOT's bereits zum vollständigen principiellen Abschluss gebracht — sondern vielmehr der zweite Hauptsatz, der für den Begriff der Affinität von derselben Bedeutung ist wie der erste Hauptsatz für den der Wärmetönung. Doch wird es sich mehr empfehlen, die Einführung des zweiten Hauptsatzes erst in einem späteren Abschnitt, in der systematischen Darstellung, vorzunehmen.

II. Abschnitt.

Allgemeine Thatsachen und Definitionen.

1. Capitel. Temperatur. Dichte.

1. Der Begriff Wärme entspringt aus der Empfindung für Warm und Kalt. Ein quantitatives Maass für den Wärmezustand eines Körpers lässt sich aber aus der unmittelbaren Empfindung, die nur qualitative und je nach den äusseren Umständen veränderliche Resultate ergiebt, nicht ableiten; man benutzt zu diesem Zwecke eine andere, und zwar eine Bewegungs-Erscheinung, die erfahrungsmässig bei allen Körpern gleichzeitig mit der Erwärmung (unter constantem Druck) auftritt und den Vortheil einer genauen Messung darbietet: die Volumenänderung. Bei den meisten Substanzen ist mit der Erwärmung eine Volumenvergrösserung verbunden. Sonach lässt sich auch durch eine rein mechanische Beobachtung entscheiden, ob ein Körper wärmer oder kälter wird.

2. Wenn zwei Körper in Berührung gebracht werden, so beobachtet man häufig eine Erwärmung des einen und eine Abkühlung des andern, bis zu einer gewissen Grenze, wo jede Veränderung aufhört. Dann sagt man mit einem aus der Mechanik übertragenen Sprachgebrauch: Die Körper stehen im Wärmegleichgewicht. Die Zeit, welche die Herstellung des Wärmegleichgewichts in Anspruch nimmt, ist nach den Umständen sehr verschieden, und wird im Folgenden immer ausser Betracht bleiben.

3. Wenn ein Körper A mit zwei andern Körpern B und C im Wärmegleichgewicht steht, so stehen auch B und C unter sich im Wärmegleichgewicht. Dieser Satz ist nicht aus dem Vorhergehenden zu beweisen, er ergiebt sich aber als nothwendige Folge aus dem anderen Satze, dass in einem System von sich wechselseitig berührenden Körpern immer ein allgemeines Wärmegleichgewicht möglich ist. Verbindet man nämlich die Körper A, B, C hinter einander zu einem Ringe, so dass jeder der drei Körper die beiden andern berührt, so besteht nach der Voraussetzung an den Berührungsstellen (AB) und (AC) Wärmegleichgewicht, folglich auch an der Stelle (BC); denn sonst würde überhaupt kein allgemeines Wärmegleichgewicht in dem System möglich sein.

4. Auf dem letzten Satz beruht die Möglichkeit, den Wärmezustand zweier

Digitized by

Körper *B* und *C* zu vergleichen, ohne sie miteinander direkt in Berührung zu bringen, dadurch dass man jeden einzeln mit dem Körper *A* in Berührung bringt. Den Wärmezustand des Körpers *A* und jedes mit *A* im Wärmegleichgewicht befindlichen Körpers kann man definiren durch das Volumen von *A*, zweckmässiger noch durch die Differenz des Volumens und desjenigen Volumens, welches der Körper *A* einnimmt, wenn er sich mit schmelzendem Eis unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet. Ist die Einheit dieser Volumendifferenz so gewählt, dass sie gleich 100 wird, wenn sich *A* mit dem Dampfe siedenden Wassers unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet, so heisst sie die Temperatur in Grad Celsius in Bezug auf den Körper *A* als thermometrische Substanz. Zwei Körper von gleicher Temperatur stehen immer im Wärmegleichgewicht.

5. Die Temperaturangaben zweier verschiedener thermometrischer Substanzen stimmen, ausser bei 0° und bei 100°, im Allgemeinen niemals überein, weshalb in der obigen Definition der Temperatur noch eine grosse Willkür herrscht. Dieselbe kann bis zu einem gewissen Grade beseitigt werden durch die Benutzung der Erfahrung, dass die Gase, besonders die schwer condensirbaren, wie Wasserstoff, Luft, Sauerstoff, Stickstoff, als thermometrische Substanzen innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereichs ganz übereinstimmende Temperaturangaben liefern. Da nun die genannten Gase auch in dem Verhalten ihres Volumens gegen Druckänderungen ein sehr einfaches Gesetz befolgen, so ist der Schluss gestattet, dass diese Regelmässigkeit auf einer besonders einfachen Constitution dieser Körper beruht, und dass es daher am rationellsten ist, die von diesen, den sogen. vollkommenen, Gasen angegebene gemeinschaftliche Temperatur als Normaltemperatur zu definiren. Es müssen also die Angaben aller anderen Thermometer auf das Gasthermometer reducirt werden.

6. Für Wärmegrade, bei denen die Angaben der verschiedenen Gasthermometer nicht übereinstimmen, bleibt die Willkür in der Definition der Temperatur bestehen, da kein Grund vorliegt, ein bestimmtes Gas vor den andern zu bevorzugen. Eine vollkommen exakte Definition der Temperatur für alle Wärme- und Kältegrade wird erst möglich auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie (s. unten § 148). Bis dahin wird daher nur von solchen Temperaturen die Rede sein, welche durch das Gasthermometer mit hinreichender Schärfe definirt sind.

7. Aus der Definition der Temperatur folgt, dass das Volumen V eines vollkommenen Gases bei constantem Druck proportional mit der Temperatur t zunimmt. Da ferner das Volumen bei constanter Temperatur nach dem Boyle-schen Gesetz umgekehrt proportional dem Druck p ist, so hat man, wenn wir noch mit M die Masse des Gases bezeichnen:

$$V = \frac{c \cdot M \cdot (1 + \alpha t)}{p},$$

wo c und α Constante bedeuten. Der Ausdehnungscoëfficient α hat nach dem Gesetz von Gay Lussac für alle vollkommenen Gase den nämlichen Werth: $\alpha = 0{\cdot}00367 = \frac{1}{273}$, wogegen c noch von der Natur des Gases abhängt.

8. Die letzte Formel vereinfacht sich, wenn man statt der gewöhnlichen Temperatur t die sogen. absolute Temperatur T einführt:

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + 273,$$

Digitized by Google

d. h. wenn man den Schmelzpunkt des Eises nicht gleich 0°, sondern gleich 273° setzt. Ersetzt man zur Abkürzung die Constante $c\alpha$ durch R, so kommt:

$$V = R \cdot \frac{MT}{p},$$

Dann misst man die Temperatur nicht mehr durch die Volumenänderung des Gases, sondern durch das Volumen des Gases selbst. Für die **Dichte** des Gases ergiebt sich:

$$\frac{M}{V} = \frac{1}{R} \cdot \frac{p}{T}.$$

Daraus folgt, dass die Dichtigkeiten aller vollkommenen Gase, bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen, in unveränderlichen Verhältnissen stehen. Daher sind die spezifischen Dichten dieser Gase, d. h. die Verhältnisse ihrer Dichten zu der Dichte eines derselben, z. B. Luft, constant.

9. Die Constante R ist das Volumen der Masseneinheit des Gases bei der absoluten Temperatur 1 und dem Druck 1. Wird V in Cubiccentimeter, M in Gramm, p in Atmosphären ausgedrückt, so ist nach den Beobachtungen von Regnault für:

Wasserstoff . .	$R = 40.896$
Sauerstoff . . .	$R = 2.562$
Stickstoff . . .	$R = 2.916$
Luft	$R = 2.832$
Kohlensäure . .	$R = 1.352$

10. In einer Mischung vollkommener Gase ist der Druck gleich der Summe aller Drucke, welche die einzelnen Gase ausüben würden, wenn jedes allein das ganze Volumen der Mischung einnehmen würde (Dalton). Daraus folgt, dass wenn man zwei vollkommene Gase bei constanter Temperatur und constantem Druck ineinander diffundiren lässt, auch das Gesammtvolumen vom Anfang bis zum Ende des ganzen Diffusionsprocesses das nämliche bleibt. Die Mischung verhält sich gegenüber Temperatur- und Druckänderungen ganz wie ein vollkommenes Gas.

11. Für die übrigen Gase und Dämpfe finden mehr oder weniger beträchtliche Abweichungen vom Boyle-Gay Lussac'schen Gesetz statt, die im Allgemeinen um so deutlicher ausgesprochen sind, je näher sich die Gase ihrem Condensationspunkt befinden. Man kann das Verhalten einer jeden homogenen Substanz gegenüber Temperatur- und Druckänderungen charakterisiren durch die Aufstellung der sogen. Zustandsgleichung, welche die allgemeine Beziehung zwischen dem Drucke p, der Temperatur T und dem Volumen der Masseneinheit: $v = \frac{V}{M}$ der Substanz ausspricht.

12. Die erste Form einer derartigen Zustandsgleichung von allgemeinerer Bedeutung, die sowohl die gasförmigen als auch die flüssigen Zustände umfasst, ist von van der Waals (39) in seiner Schrift über die Continuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes angegeben worden. Sie lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT.$$

Für Kohlensäure ist z. B., wenn der Druck p in Atmosphären ausgedrückt und das Volumen v für den Schmelzpunkt des Eises und den Druck einer Atmospäre = 1 angenommen wird:

$$R = 0.00369, \quad a = 0.00874, \quad b = 0.0023.$$

Digitized by

Diese Formel ist aus den speciellen Vorstellungen der kinetischen Gastheorie hergeleitet, sie giebt die Beobachtungen von REGNAULT und ANDREWS mit grosser Annäherung wieder, besitzt jedoch wahrscheinlich keine fundamentale Gültigkeit.

13. Etwas genauere Werthe liefert in manchen Fällen die Zustandsgleichung von CLAUSIUS (40), die dafür auch eine Constante mehr enthält:

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{c}{T(v + b)^2}.$$

Für Kohlensäure ist, in denselben Einheiten:

$R = 0{\cdot}003688 \quad a = 0{\cdot}000843 \quad b = 0{\cdot}000977 \quad c = 2{\cdot}0935$

14. Beide Zustandsgleichungen gehen für sehr grosse Volumina in die für vollkommene Gase gültigen Gesetze über. Im Allgemeinen ergeben sich für jeden Werth der Temperatur und des Druckes 3 verschiedene Werthe des Volumens, von denen der grösste dem gasförmigen, der kleinste dem flüssigen, und der mittlere einem gewissen labilen, sogen. theoretischen Zustand entspricht. Bei Steigerung der Temperatur wird jedoch der Druckbereich, innerhalb dessen diese 3 Werthe reell ausfallen, immer mehr eingeschränkt, während gleichzeitig die 3 Volumina immer näher zusammenrücken. Wenn die Temperatur eine bestimmte Höhe, den kritischen Werth, erreicht, giebt es schliesslich nur einen einzigen derartigen Druck, den kritischen Druck, und für ihn fallen auch die 3 entsprechenden Volumina in ein einziges, das kritische Volumen, zusammen, d. h. Gas und Flüssigkeit werden identisch. Oberhalb der kritischen Temperatur giebt es für jeden Druck immer nur ein einziges reelles Volumen, das man nach Belieben dem gasförmigen oder dem flüssigen Zustand hinzurechnen kann.

15. Während die vorstehenden Zustandsgleichungen die durch physikalische Ursachen bewirkten Abweichungen der Gase und Dämpfe von den für vollkommene Gase gültigen Gesetzen im Allgemeinen befriedigend wiedergeben, tragen sie den aus chemischen Ursachen hervorgehenden Abweichungen, wie sie in den sogen. anomalen Dampfdichten zu Tage treten, keine Rechnung. Es giebt bisher noch kein Mittel, die ersteren von den letzteren durch ein exaktes Merkmal zu trennen (vergl. § 21). — Die Aufstellung einer Zustandsgleichung, die auch den festen Aggregatzustand umfasst, ist bisher noch nicht versucht worden, obwohl sie in mehrfacher Hinsicht Interesse darbieten würde. So ist zu vermuthen, dass auch zwischen dem flüssigen und dem festen Aggregatzustand ein ähnlicher continuirlicher Uebergang — durch stetige Zunahme der Zähigkeit constatirt werden kann.

2. Capitel. Aequivalentgewicht, Molekulargewicht, Atomgewicht.

16. Wie die Erfahrung zeigt, erfolgen die chemischen Verbindungen und Umsetzungen aller Stoffe untereinander nach constanten, für die einzelnen Stoffe charakteristischen Gewichtsverhältnissen, den sogen. Aequivalentgewichten, oder auch nach einfachen Multiplen oder Submultiplen dieser Verhältnisse (DALTON). Die Division des Aequivalentgewichts in die ganze Gewichtsmenge eines Stoffes ergiebt die Zahl der Aequivalente, so dass man sagen kann: Die Stoffe verbinden sich nach einfachen ganzzahligen Aequivalenten. Demnach ist in der Definition des Aequivalentgewichts eines Stoffes noch ein einfacher ganzzahliger Faktor im Zähler oder im Nenner unbestimmt. Nehmen wir z. B. als Aequivalentgewicht des Sauerstoffs 16 an, so kann man als Aequivalentgewicht des Stickstoffs entweder 28 (Stickstoffoxydul) oder 14 (Stickstoffoxyd) oder $9\frac{1}{3}$ (Salpetrigsäureanhydrid) oder 7 (Untersalpetersäure) oder $5\frac{3}{5}$ (Salpetersäure-Anhydrid)

Digitized by Google

nehmen und die so gewählte Zahl bei den Stickstoffverbindungen aller übrigen Stoffe zur Anwendung bringen.

17. Um die für die chemische Beschaffenheit eines Stoffes in einem bestimmten Zustand, z. B. des gasförmigen Stickstoffs, charakteristische Gewichtsgrösse von der genannten Unbestimmtheit zu befreien und sie unabhängig von einer speciellen Verbindung, die er mit einem andern Stoff eingehen kann, darzustellen, greift man aus den verschiedenen für das Aequivalentgewicht möglichen Werthen einen bestimmten heraus und bezeichnet ihn als Molekulargewicht des Stoffes. Die Definition des Molekulargewichts einer gasförmigen Verbindung wird dadurch möglich, dass sich nach der Entdeckung von GAY LUSSAC die vollkommenen Gase nicht nur, wie alle Stoffe, nach einfachen ganzzahligen Aequivalenten, sondern auch, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, nach einfachen ganzzahligen Volumina verbinden. Daraus folgt, dass die in gleichen Volumina vollkommener Gase enthaltenen Aequivalentzahlen immer in einfachen, ganzzahligen Verhältnissen stehen. Diese Verhältnisse wechseln aber entsprechend der Willkür in der Definition des Aequivalentgewichts.

18. Nach dem Satz von AVOGADRO ist nun unter allen für eine gasförmige Verbindung möglichen Aequivalentgewichten das Molekulargewicht dasjenige, welches die in gleichen Volumina aller vollkommenen Gase enthaltenen Aequivalentzahlen einander gleich macht. Daher befinden sich in gleichen Volumina aller Gase gleichviel Moleküle. Nach dieser Definition ist das Molekulargewicht für alle gasförmigen Verbindungen bestimmt, sobald es für eine einzige definirt ist. Setzt man, wie üblich, das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2, so ist das Molekulargewicht irgend einer gasförmigen Verbindung gleich ihrer doppelten specifischen Dichte, bezogen auf Wasserstoff (§ 8).

19. Der Satz, dass gleiche Volumina vollkommener Gase, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, gleich viel Moleküle enthalten, gilt nicht bloss für chemisch homogene Gase, sondern auch für eine beliebige Mischung verschiedener vollkommener Gase (z. B. Luft), da die Mischung sich selber wie ein vollkommenes Gas verhält (§ 10). In jedem Falle erhält man aus dem Volumen der Mischung unmittelbar die Zahl der in ihr enthaltenen Moleküle. Um aber von der Molekülzahl auf das Molekulargewicht einen Schluss ziehen zu können, muss man sich auf einem besonderen Wege vergewissern, ob das Gas chemisch homogen ist oder nicht. Ein durchgreifendes Kennzeichen, welches chemisch homogene Gase von Mischungen unterscheiden lässt, giebt es bis jetzt nicht. In speciellen Fällen kann man durch Beobachtung der Diffusion, der Destillation, der Farbe, der Wärmetönung bei eintretender Vermischung der chemischen Componenten, zu einem befriedigenden Schluss gelangen.

20. Dass der Satz von AVOGADRO seinem Wesen nach als Definition aufzufassen ist, beweist am besten der Umstand, dass es für die unzweideutige Bestimmung des Molekulargewichts von vollkommenen Gasen thatsächlich kein anderes Mittel giebt als die Benutzung dieses Satzes. Die Zurückführung des Molekulargewichts auf die kleinste Menge eines Stoffes, die noch existiren kann, ohne dass die chemischen Eigenschaften des Stoffes verloren gehen, wird wohl niemals den Rang einer Definition beanspruchen können, so ausserordentlich fruchtbar sie sich auch für die Entwicklung der Chemie erwiesen hat und wohl noch lange erweisen wird, weil dieselbe sich auf ein Verfahren (chemische Zersetzung durch mechanische Theilung) gründet, das nicht zur Messung der zu definirenden Grösse dienen kann.

Digitized by Google

21. Wenn ein Gas oder eine Gasmischung den für vollkommene Gase gültigen Gesetzen nicht folgt, d. h. eine von der Temperatur oder dem Druck abhängige specifische Dichte besitzt, so ergiebt sich für dasselbe aus dem AVOGADRO'schen Satz keine bestimmte Molekülzahl, und man steht vor der Wahl, für diesen Fall entweder eine veränderliche Molekülzahl anzunehmen (wie bei Untersalpetersäure, Phosphorpentachlorid u. s. w.) oder die AVOGADRO'sche Definition für die Molekülzahl überhaupt nicht anzuwenden (wie bei Kohlensäure, Wasserdampf u. s. w.), mit anderen Worten: die Ursache der Abweichung von den Gasgesetzen entweder in chemischen oder in physikalischen Umständen zu suchen. Nach der ersten Anschauung würde das Gas nichts anderes als eine Mischung mehrerer chemisch verschiedener Gase (N_2O_4 und NO_2, oder PCl_5, PCl_3 und Cl_2) darstellen, deren Dichte in jedem Augenblick den von dem AVOGARDO'schen Satz geforderten Werth hat und sich bei einer Aenderung der Temperatur und des Druckes nur desshalb nicht wie bei einem vollkommenen Gas ändert, weil durch chemische Umsetzungen die verschiedenartigen Moleküle in einander übergehen und dadurch die Gesammtzahl der Moleküle geändert wird. Nach der zweiten Anschauung würden die Moleküle auch bei veränderter Temperatur und verändertem Druck dieselben bleiben und nur einer allgemeineren Zustandsgleichung (§ 11) als der BOYLE-GAY-LUSSAC'schen unterliegen. Am fruchtbarsten hat sich die erste Anschauung in allen Fällen erwiesen, wo es sich um bedeutende Aenderungen der Dichten handelt, die sogen. abnormen Dampfdichten, und dies namentlich dann, wenn die specifische Dichte des Gases jenseits eines gewissen Temperatur- und Druck-Intervalls wieder constant wird. Dann ist nämlich die chemische Umsetzung vollständig geworden, und die Moleküle verändern sich nicht mehr. So z. B. verhält sich Bromwasserstoffamylen sowohl unterhalb 160° als auch oberhalb 360° wie ein vollkommenes Gas, doch im letzten Zustand mit halber Dichte, entsprechend einer Verdoppelung der Molekülzahl: $C_5H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr$. Sind aber die Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase unbedeutend, so schiebt man sie gewöhnlich auf physikalische Ursachen. Eine principielle Entscheidung dieser Frage und damit eine Vervollständigung der Definition des Molekulargewichts für alle variablen Dampfdichten lässt sich zur Zeit noch nicht durchführen; so könnte man die Zunahme der specifischen Dichte, welche viele Dämpfe in der Nähe ihres Condensationspunktes zeigen, neben physikalischen auch chemischen Gründen zuschreiben, nämlich der Bildung einzelner Doppelmoleküle oder überhaupt vielfacher Moleküle. In der That bestehen hier noch öfters Meinungsverschiedenheiten, wie z. B. beim Molekulargewicht des Schwefeldampfes unterhalb 800°, das gewöhlich zu $S_6 = 192$, aber auch zu $S_2 = 64$ angenommen wird (41). Im Allgemeinen wird man in zweifelhaften Fällen am sichersten gehen, die Frage einstweilen noch offen zu lassen, und sowohl physikalische als auch chemische Veränderungen als Ursache der Abweichungen von den Gasgesetzen anzunehmen. Nur soviel lässt sich mit Sicherheit behaupten, dass bei geringen Dichten die chemischen Einflüsse vor den physikalischen immer mehr hervortreten werden. Denn nach allen Erfahrungen nähern sich alle Dämpfe mit abnehmender Dichte dem vollkommenen Gaszustande (§ 14).

22. Für den flüssigen, sowie auch für den festen Aggregatzustand existirt noch keine Definition des Molekulargewichts von der Vollständigkeit wie die AVOGADRO'sche für den Gaszustand: man setzt der Einfachheit halber gewöhnlich das flüssige und das feste Molekül gleich dem gasförmigen, oder, falls der Stoff

Digitized by Google

im gasförmigen Zustand nicht bekannt ist, gleich der einfachsten Form des Aequivalentgewichts, ohne dass sich dafür ein weiterer rationeller Grund angeben liesse.

23. Nur für einen bestimmten Fall ist in neuerer Zeit in Folge der Entdeckungen von RAOULT und VAN'T HOFF die Definition des Molekulargewichts auch auf den flüssigen und sogar auf den festen Aggregatzustand ausgedehnt worden: für gelöste Stoffe, die sich in verdünnten Lösungen befinden, während dagegen das Molekül des Lösungsmittels selber immer noch undefinirt bleibt. Doch erhält man hier, wie beim AVOGADRO'schen Satz, zunächst immer nur die Zahl der gelösten Moleküle, die im Allgemeinen noch keinen eindeutigen Schluss auf das Molekulargewicht gestattet; hierzu wird oft noch eine besondere Untersuchung der chemischen Beschaffenheit der Lösung nothwendig. Die nähere Besprechung dieser Frage wird erst im letzten Abschnitt, im Anschluss an den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie, vorgenommen werden.

24 Das Atomgewicht eines chemisch einfachen Stoffes ist die kleinste Gewichtsmenge dieses Stoffes, welche in den Molekülen der Verbindungen des Stoffes vorkommt. Diese Definition ist zwar nicht vollständig, weil sie, je nach ihrer Fassung, entweder die Kenntniss der Moleküle aller Verbindungen eines Stoffes voraussetzt, was wohl niemals zutreffen wird, oder, wenn sie auf die bis jetzt bekannten Moleküle eingeschränkt wird, zu Resultaten führt, die durch jede neue Entdeckung umgestossen werden können; aber thatsächlich liefert sie unter allen das zuverlässigste Mittel zur Bestimmung des Atomgewichts und hat sich für die Charakterisirung des chemischen Verhaltens der Elemente als sehr zweckmässig erwiesen.

25. So sind folgende Atomgewichte aus den Molekülen gasförmiger Verbindungen bestimmt worden (42):

H = 1	S = 32·06	As = 75·0	Te = 125·2
Be = 9·1	Cl = 35·45	Se = 79·07	J = 126·9
B = 11·0	K = 39·14	Br = 79·96	Ta = 182·8
C = 12·0	Ti = 48·13	Zr = 90·7	W = 184·0
N = 14·04	V = 51·21	Nb = 94·2	Os = 191·6
O = 16·00	Cr = 52·3	Mo = 96·1	Hg = 200·4
F = 19·0	Fe = 56·0	Cd = 112·1	Tl = 204·1
Al = 27·08	Cu = 63·44	Jn = 113·7	Pb = 206·9
			Bi = 208
Si = 28·0	Zn = 65·38	Sn = 118·1	Th = 232·4
P = 31·03	Ga = 69·9	Sb = 120·3	U = 239

26. Wenn von einem Element keine gasförmige Verbindung bekannt ist, so kann man das Atomgewicht aus dem Molekül einer in verdünnter Lösung befindlichen Verbindung des Elements (§ 23) bestimmen. Wenn auch keine lösliche Verbindung des Elements bekannt ist, so kann man zur Bestimmung des Atomgewichts, statt vom Molekulargewicht, von der einfachsten Form des Aequivalentgewichts der Verbindungen des Elementes ausgehen. Doch bleibt hier eine gewisse Willkür bestehen, deren Beseitigung die Rücksichtnahme auf andere chemische und physikalische Eigenschaften des Elements erforderlich macht, so namentlich die specifische Wärme, die Erscheinungen der Isomorphie, die Stellung im periodischen System der Elemente. Mit Hilfe dieser Beziehungen, die allerdings einzeln genommen in der Regel keinen ganz genügenden Aufschluss geben, ist es bis jetzt noch immer gelungen, das Atomgewicht eines

Digitized by Google

jeden Elementes in befriedigender Uebereinstimmung der verschiedenen chemischen Analogieen anzugeben.

3. Capitel. Wärmemenge. Specifische Wärme. Latente Wärme.

27. Taucht man zwei gleich schwere Stücke von Eisen und von Blei, beide auf 100° erhitzt, in zwei getrennte, ganz gleiche Gefässe mit Wasser von 0°, und wartet für jedes Gefäss den Zustand des Wärmegleichgewichts ab, so zeigt das Gefäss mit der eisernen Kugel eine bedeutend höhere Temperatur als das mit der bleiernen Kugel. Umgekehrt wird ein Wasserbad von 100° durch ein Eisenstück von 0° bedeutend stärker abgekühlt, als durch ein gleich schweres Bleistück von 0°. Man unterscheidet daher zwischen Temperatur und **Wärmemenge**, indem man als Wärmemenge diejenige Grösse bezeichnet, deren Gesammtbetrag bei der Erwärmung eines kälteren Körpers durch einen wärmeren constant bleibt, mag man sie nun, wie früher, als eine Art Materie, oder, wie jetzt, als eine Art Energie auffassen. So lange man sich auf den Process der Wärmeleitung beschränkt, entspricht die eine Auffassung den Thatsachen ebenso gut wie die andere. Dann ist immer die von dem einen Körper aufgenommene Wärmemenge gleich der von dem anderen Körper abgegebenen. Aus dem obigen Experiment folgt dann, dass ein Eisenstück bei der Abkühlung um ein bestimmtes Temperaturintervall eine grössere Wärmemenge abgiebt als ein Bleistück von gleichem Gewicht, und umgekehrt, dass das Eisen zu einer bestimmten Temperaturerhöhung der Zufuhr einer grösseren Wärmemenge bedarf als das Blei.

28. Als Wärmeeinheit (kleine Calorie) gilt in der Regel diejenige Wärmemenge, welche 1 Grm. Wasser von 0° auf 1° erwärmt. In dieser Einheit lässt sich jede Wärmemenge angeben, welche einer Gewichtsmenge eines Stoffes zugeführt werden muss, um sie von einer Temperatur auf eine andere zu bringen. Das Verhältniss der von 1 Grm. eines Stoffes aufgenommenen Wärmemenge ΔQ zu der durch sie bewirkten Temperaturerhöhung Δt heisst die **mittlere specifische Wärme** oder die auf 1 Grm. bezogene mittlere Wärmecapacität des Stoffes zwischen den Temperaturen t und $t + \Delta t$:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = c_m.$$

Danach ist die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 1° gleich 1. Geht man zu unendlich kleinen Temperaturintervallen über, so erhält man die **wahre** specifische Wärme des Stoffes bei der Temperatur t:

$$\frac{dQ}{dt} = c.$$

Die wahre specifische Wärme wächst für die meisten Stoffe langsam mit der Temperatur; daher ist es in den meisten Fällen gestattet, für die mittlere specifische Wärme in dem Intervall eines Grades oder weniger Grade die wahre specifische Wärme bei der betreffenden Temperatur zu setzen.

29. Von diesem Begriff der wahren Wärmecapacität wohl zu unterscheiden ist ein anderer, von CLAUSIUS (43) definirter Begriff der wahren Wärmecapacität, in welchem dQ nicht die gesammte von Aussen zugeführte Wärme bedeutet, sondern nur denjenigen Theil derselben, welcher nach der kinetischen Hypothese zur Erhöhung der lebendigen Kraft der Molekül- und Atombewegungen dient, während der andere Theil nur zu innerer und äusserer Arbeitsleistung verwendet

Digitized by Google

wird. Die CLAUSIUS'sche wahre Wärmecapacität soll unabhängig von der Temperatur sein; ihre Einführung ist aber im Folgenden nicht nothwendig.

30. Die Reduction der Wärmecapacitäten verschiedener Stoffe auf die Gewichtseinheit zwecks Vergleichung derselben ist ganz willkürlich und aus dem Umstand entsprungen, dass sich verschiedene Mengen eines Stoffes am bequemsten durch Wägen vergleichen lassen. Man könnte z. B. ebenso gut die Wärmecapacitäten auf die Volumeneinheit beziehen. Am rationellsten ist aber die Vergleichung solcher Gewichtsmengen verschiedener Stoffe, welche im Verhältniss der Molekulargewichte, bezw. Atomgewichte stehen, weil sich hier auf den ersten Blick gewisse Regelmässigkeiten ergeben, denen jedenfalls ein wenn auch noch nicht genau erforschtes Naturgesetz zu Grunde liegt. Die so zu vergleichenden Grössen erhält man durch Multiplication der auf 1 Grm. bezogenen Wärmecapacität oder der specifischen Wärme mit dem Molekulargewicht, bezw. Atomgewicht, und bezeichnet dann dies Produkt kurz als Molekularwärme und Atomwärme.

31. Bei festen Körpern und Flüssigkeiten ist die Wärmecapacität nahezu unabhängig davon, ob die Erwärmung bei constantem oder veränderlichem äusseren Druck vollzogen wird, weshalb man bei der Definition der Wärmecapacität in der Regel keine besondere Bedingung hinsichtlich des äusseren Druckes hinzufügt. Bei Gasen aber wird der Werth der Wärmecapacität wesentlich davon beeinflusst, unter welchen äusseren Umständen die Erwärmung erfolgt; daher muss hier die Definition der Wärmecapacität vervollständigt werden durch die Angabe dieser äusseren Bedingungen. Als Wärmecapacität eines Gases schlechthin gilt die Wärmecapacität bei constantem Atmosphärendruck, welche der experimentellen Bestimmung am bequemsten zugänglich ist.

32. Folgende Tabelle enthält die specifischen Wärmen bei mittleren Temperaturen einiger Elemente, geordnet nach der Grösse der Atomgewichte, zugleich mit den Atomwärmen (44).

Namen	Atomzeichen	Atomgewicht	Specifische Wärme	Atomwärme
Wasserstoff	H Gas	1	3·409	3·409
Lithium	Li	7·03	0·941	6·60
Beryllium	Be	9·10	0·408	3·79
Bor	B amorph	11·0	0·254	2·79
Kohlenstoff	C Holzkohle	12·0	0·165 bis 0·239	1·98 bis 2·86
Kohlenstoff	C Graphit	12·0	0·161 bis 0·465	1·93 bis 5·58
Kohlenstoff	C Diamant	12·0	0·0635 bis 0·456	0·76 bis 5·44
Stickstoff	N Gas	14·0	0·2438	3·42
Sauerstoff	O Gas	16·0	0·2175	3·48
Natrium	Na	23·06	0·2934	6·76
Magnesium	Mg	24·4	0·245	5·97
Aluminium	Al	27·1	0·202	5·47
Silicium	Si kryst.	28·1	0·165	4·63
Phosphor	P roth	31·0	0·1698	5·24
Schwefel	S rhombisch	32·1	0·1776	5·70
Chlor	Cl Gas	35·5	0·121	4·296
Kalium	K	39·1	0·1655	6·47
Calcium	Ca	40·0	0·1686	6·74
Chrom	Cr	52·3	0·1216	6·36
Mangan	Mn	55·0	0·1217	6·69

Digitized by Google

Namen	Atomzeichen	Atomgewicht	Specifische Wärme	Atomwärme
Eisen	Fe	56·0	0·112	6·27
Nickel	Ni	58·5	0·1092	6·38
Kobalt	Co	59·1	0·1067	6·30
Kupfer	Cu	63·3	0·0930	5·89
Zink	Zn	65·4	0·0932	6·09
Arsen	As amorph	75·0	0·0758	5·69
Selen	Se amorph	79·1	0·0746	5·90
Brom	Br fest	80·0	0·0843	6·74
Palladium	Pd	106	0·0593	6·28
Silber	Ag	107·9	0·0560	6·04
Cadmium	Cd	112·1	0·0542	6·08
Zinn	Sn	118·1	0·0548	6·47
Antimon	Sb	120·3	0·0523	6·30
Tellur	Te	125·2	0·0475	5·95
Jod	J	126·9	0·0541	6·86
Platin	Pt	194·8	0·0325	6·33
Gold	Au	196·7	0·0324	6·37
Quecksilber	Hg fest	200·4	0·0319	6·38
Quecksilber	Hg flüssig	200·4	0·0333	6·66
Thallium	Tl	204·1	0·0336	6·86
Blei	Pb	206·9	0·0315	6·50
Wismuth	Bi	208	0·0305	6·34

33. Hiernach erweisen sich die Atomwärmen der Elemente als nahezu constant = 6·4 [DULONG und PETIT (45)] und zwar besonders für Elemente mit hohem Atomgewicht. Strenge Gültigkeit kann das Gesetz schon deshalb nicht beanspruchen, weil die Warmecapacität sowohl von der molekularen Modifikation des Elements (z. B. für C) und dem Aggregatzustand (z. B. für Hg), als auch von der Temperatur abhängt, und zwar letzteres bezeichnenderweise in besonders hohem Grade bei denjenigen Stoffen (C, B, Si), welche die grössten Abweichungen zeigen (46). Daraus ist zu schliessen, dass dem DULONG-PETIT'schen Gesetz ein allgemeines Naturgesetz zu Grunde liegt, dessen genaue Formulirung aber bis jetzt noch nicht gefunden ist.

34. Wie die Atomwärme der Elemente, so zeigen auch die Molekularwärmen der Verbindungen, besonders solche, die eine ähnliche chemische Constitution aufweisen, gewisse Regelmässigkeiten. Nach dem Gesetz von F. NEUMANN (47), welches später von REGNAULT bestätigt worden ist, haben chemisch ähnlich zusammengesetzte Stoffe im festen Aggregatzustand gleiche Molekularwärmen. Dieses Gesetz wurde von JOULE (48) und WOESTYN (49) noch weiter dahin ausgedehnt, dass die Molekularwärme einfach die Summe der Atomwärmen ist, indem jedes Element in jeder Verbindung die ihm eigenthümliche Atomwärme behält. Für Verbindungen solcher Elemente, welche dem DULONG-PETIT'schen Gesetz gehorchen, müsste dann die Molekularwärme ungefähr gleich 6·4 mal der Atomzahl des Moleküls sein. Diese Folgerung fand KOPP (50) an zahlreichen Verbindungen bestätigt, und berechnete auch für den allgemeinen Fall, dass das DULONG-PETIT'sche Gesetz nicht gilt, die Atomwärme, welche man allen einzelnen Elementen beilegen muss (z. B. C = 1, H = 2·3, O = 4·0), damit die Molekularwärme einer jeden Verbindung sich als die Summe der Atomwärmen darstellen lässt. Doch haben diese Zahlen nur hypothetische Bedeutung, zumal diese

Digitized by Google

Atomwärmen doch nicht absolut constant sind. Wären sie es, so könnte die Bildungswärme einer Verbindung gar nicht von der Temperatur abhängen.

35. Aehnliche Gesetzmässigkeiten wie bei festen Körpern lassen sich auch bei den Molekularwärmen flüssiger Verbindungen nachweisen. So stellte VON REIS (51) fest, dass isomere Verbindungen gleiche Molekularwärmen haben, wenn sie von ähnlicher Constitution sind, andernfalls aber verschiedene, und dass homologe Verbindungen (Alkohole, Fettsäuren) nahezu constante Unterschiede der Molekularwärmen zeigen, die aber in verschiedenen Reihen verschiedene Werthe haben. Andere Untersuchungen der Wärmecapacität flüssiger organischer Verbindungen rühren her von DE HEEN (52) und von SCHIFF (53).

36. Die Molekularwärme einiger gasförmiger Verbindungen (und Wasserstoff) sind nach den Versuchen von E. WIEDEMANN (54) in folgender Tabelle wiedergegeben. Die Zahlen beziehen sich auf die Wärmecapacität bei 0°.

Name	Molekül	Molekulargewicht	Specifische Wärme	Molekularwärme
Wasserstoff	H_2	2	3·410	6·82
Kohlenoxyd . . .	CO	28	0·2426	6·79
Kohlensäure . . .	CO_2	44	0·1952	8·59
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	76	0·1315	9·99
Stickstoffoxydul . .	N_2O	44	0·1983	8·73
Ammoniak	NH_3	17	0·5009	8·52
Chloroform	$CHCl_3$	120	0·1342	16·10
Aethylen	C_2H_4	28	0·3364	9·42
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	0·1354	14·76
Aceton	C_3H_6O	58	0·2984	17·31
Benzol	C_6H_6	78	0·2237	17·45
Essigäther	$C_4H_8O_2$	88	0·2738	24·09
Aether	$C_4H_{10}O$	74	0·3725	27·57

Hiernach wächst die Molekularwärme im Allgemeinen mit der Atomzahl, doch keineswegs derselben proportional.

37. Der Einfluss des Aggregatzustandes auf die Wärmecapacität ist am grössten bei Wasser, nämlich

$H_2O = 18$	Specifische Wärme	Molekularwärme
fest	0·474	8·53
flüssig . . .	1·000	18·00
gasförmig . .	0·481	8·66

Im Allgemeinen ist der Unterschied der specifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustand geringer, als der im flüssigen und gasförmigen (z. B. bei Quecksilber, Brom).

38. Die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ist besonders eingehend untersucht worden für flüssiges Wasser (55), weil ja die specifische Wärme des Wassers bei 0° die wichtige Einheit für alle calorimetrischen Messungen abgiebt. Schon REGNAULT (56) stellte für sie eine Formel auf, welche lautet:

$$c = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}0000009\,t^2.$$

Danach würde die Wärmecapacität des Wassers beständig langsam mit der Temperatur wachsen. Dagegen fanden PFAUNDLER und PLATTER (57) in dem Intervall von 0—7° ein bedeutend schnelleres Anwachsen mit der Temperatur, und von 7—11° entweder einen Stillstand oder sogar eine Abnahme der specifi-

Digitized by Google

schen Wärme. Aehnliche, doch nicht ganz übereinstimmende Resultate erhielt HIRN (58), sowie JAMIN und AMAURY (59), von MÜNCHHAUSEN (60), HENRICHSEN (61) u. A. In vollem Widerspruch zu allen diesen Ergebnissen stehen aber die Beobachtungen von ROWLAND (62), welcher durch zahlreiche ausserordentlich sorgfältige Versuche in dem Intervall zwischen 0° und 30° zuerst eine Abnahme und dann wieder eine Zunahme der specifischen Wärme fand. Neuere Untersuchungen von VELTEN (63) würden auf ein sehr complicirtes Verhalten der specifischen Wärme führen: von 0° ab, wo die specifische Wärme überhaupt ihren grössten Werth hat, zunächst eine starke Abnahme, etwa bei 10° ein Minimum, dann eine Zunahme, bis gegen 18°, hierauf wieder eine Abnahme, bis 43°, und endlich wieder eine Zunahme, über 100° hinaus. Dagegen hat neuerdings DIETERICI (64) aus dem mechanischen Wärmeäquivalent (§ 47) und den Reibungsversuchen von ROWLAND folgenden einfacheren Gang der specifischen Wärme des Wassers berechnet:

Temperatur	Specifische Wärme	Temperatur	Specifische Wärme
0	1	60	1·0057
10	0·9943	70	1·0120
20	0·9893	80	1·0182
30	0·9872	90	1·0244
40	0·9934	100	1·0306
50	0·9995		

Also nur ein einziges Minimum bei etwa 30°. Hiermit stimmen im Grossen und Ganzen auch die Resultate der letzten direkten Messungen der specifischen Wärme des Wassers von BARTOLI und STRACCIATI (65) überein, welche in folgender Tabelle wiedergegeben sind. Da die Verfasser die specifische Wärme bei 15° gleich 1 setzen, so sind die Zahlen entsprechend umgerechnet.

Temperatur	Specifische Wärme	Temperatur	Specifische Wärme
0	1	20	0·9928
5	0·9972	25	0·9934
10	0·9949	30	0·9952
15	0·9934		

Danach liegt das Minimum bei etwa 20°.

39. Da die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° sich bei Weitem schärfer bestimmen lässt, als die wahre specifische Wärme bei 0°, so ist zu wiederholten Malen (SCHULLER und WARTHA, WÜLLNER, OSTWALD) des Vorschlag gemacht worden, als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge in die Thermochemie einzuführen, welche 1 Grm. Wasser von 0° bis 100° erwärmt (nach DIETERICI etwa 100·45 Grm.-Cal.). Diese Einheit empfiehlt sich ausserdem auch dadurch, dass sie die Beträge chemischer Wärmetönungen in bequemeren Ziffern darstellt; daher wird sie auch in dieser Darstellung im nächsten Abschnitt zur Anwendung kommen.

40. Im Allgemeinen geht nach den Untersuchungen von E. WIEDEMANN (66) die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand parallel, d. h. diejenigen Substanzen, welche als Flüssigkeiten einen erheblichen Temperaturcoëfficienten der specifischen Wärme aufweisen, thun dies meistens auch als Gase. Jedoch zeigen einige Flüssigkeiten, wie Wasser und Quecksilber (67), in gewissen Temperatur-Regionen eine Ab-

Digitized by Google

nahme der Wärmecapacität mit der Temperatur, während bei allen bisher untersuchten Gasen die Wärmecapacität mit der Temperatur wächst, und zwar um so langsamer, je mehr sich das Gas dem idealen Zustand nähert.

41. Die Wärmecapacität von Substanzen variabler Zusammensetzung, also von Legirungen, Lösungen, Gasgemischen, lässt sich mit gewisser Annäherung als die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile auffassen. Doch gilt diese Regel nur dann genau, wenn die Vermischung der verschiedenen Stoffe von keinerlei innerer Arbeitsleistung, die sich durch eine Wärmetönung zu erkennen giebt, begleitet ist; im andern Falle treten Abweichungen ein. So besitzt wässriger Alkohol (20§ Alkohol, 80§ Wasser) eine Wärmecapacität von etwa 1·046, während die des Wassers 1, die des absoluten Alkohols nur 0·612 beträgt (68). Andererseits haben wässrige Lösungen von Salzen und ähnlichen Körpern sehr oft eine kleinere Wärmecapacität, als die Berechnung nach der einfachen Mischungsregel ergeben würde. Ausführliche Versuchsreihen über diese für viele thermochemische Untersuchungen wichtige Fragen liegen vor von J. THOMSEN (69) und von MARIGNAC (70). Hieraus geht als wichtigstes Resultat hervor, dass jede Lösung mit steigender Verdünnung bald die Wärmecapacität des in ihr enthaltenen Wassers annimmt, so dass man bei den meisten thermochemischen Rechnungen nur den Wassergehalt der Lösungen in Betracht zu ziehen braucht. Vergl. übrigens weiter unten § 67.

Eine empirische Formel zur Berechnung der specifischen Wärme c einer beliebigen Lösung hat MATHIAS (71) angegeben; sie lautet:

$$c = \frac{a+n}{b+n} \cdot c_0,$$

wo c_0 die specifische Wärme des Lösungsmittels darstellt, von welchem n Moleküle auf 1 Molekül des Gelösten gehen. Die Constanten a und b hängen von der Natur der angewandten Stoffe ab. Für grosse Werthe von n wird $c = c_0$, die specifische Wärme des reinen Lösungsmittels, für kleine Werthe von n wird $c = \frac{a}{b} \cdot c_0$, die specifische Wärme des reinen gelösten Stoffes.

42. Während im Allgemeinen die Wärmecapacität sich stetig mit der Temperatur ändert, giebt es für jede Substanz bei bestimmtem äusseren Druck gewisse singuläre Temperaturpunkte, für welche die Wärmecapacität unstetig wird. In diesen Punkten kommt eine von Aussen zugeführte Wärmemenge nicht mehr dem ganzen Körper zu gute, sondern nur einem Theil desselben, und dient ausserdem nicht zur Erhöhung der Temperatur, sondern zur Veränderung des Aggregatzustandes, und zwar zum Schmelzen, Verdampfen oder Sublimiren, je nachdem die Substanz aus dem festen in den flüssigen, oder aus dem flüssigen in den gasförmigen, oder aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht. Erst wenn der ganze Körper bei der nämlichen Temperatur im neuen Aggregatzustand homogen geworden ist, steigt bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur, und es wird wieder eine Wärmecapacität definirbar. Die Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 Grm. einer Substanz aus einem Aggregatzustand in einen andern zu bringen, heisst latente Wärme, speciell Schmelz-, Verdampfungs- oder Sublimationswärme. Bei der Rückkehr in den früheren Aggregatzustand wird der nämliche Betrag von Wärme wieder frei. Die latente Wärme, sowie auch ihre Abhängigkeit von der Temperatur, steht in einer engen Beziehung zu der Veränderlichkeit des betreffenden singulären Temperaturpunktes mit dem äusseren Druck. Da diese Beziehung aber erst durch den zweiten Hauptsatz der Wärme-

Digitized by Google

theorie aufgedeckt worden ist, wird sie erst im vierten Abschnitt besprochen werden. Wenn keine besondere Angabe über den äusseren Druck gemacht ist, wird immer der Druck einer Atmosphäre angenommen.

43. Verdampfungswärme einiger Stoffe.

Name	Molekül	Mol.-Gewicht	Siedepunkt	Verdampf.-Wärme	Mol.-Verd.-Wärme
Brom	Br_2	160	63	47	7500
Jod	J_2	253	180	24	6100
Wasser	H_2O	18	100	536	9600
Cyan	C_2N_2	52	−21	108	5600
Cyanwasserstoff . .	HCN	27	26	212	5700
Ameisensäure . .	CH_2O_2	46	99	122	5600
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	60	119	121	7300
Benzol	C_6H_6	78	80	93·5	7300
Toluol	C_7H_8	92	117	83·6	7700
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	76	46	84	6400

44. Schmelzwärme einiger Stoffe.

Name	Molekül	Mol.-Gewicht	Schmelzpunkt	Schmelzwärme	Mol.-Schmelzw.
Phosphor	P	31	44	5·24	160
Schwefel	S	32	111	9·35	300
Zinn	Sn	118	228	14·25	1700
Wismuth	Bi	208	264	12·64	2600
Silber	Ag	108	957	21.07	2300
Jod	J	127	113	11·71	1500
Platin	Pt	195	1780	27·18	5300
Wasser	H_2O	18	0	80·03	1400
Ameisensäure . . .	CH_2O_2	46	8·5	58·44	2700
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	60	17	43·66	2600
Benzol	C_6H_6	78	5	29·09	2300
Phenol	C_6H_6O	94	34	24·93	2300

III. Abschnitt.

Beziehungen zum ersten Hauptsatz der Wärmetheorie.

1. Capitel. Formulirung des Princips.

45. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie bildet die Anwendung des Princips der Erhaltung der Energie auf die Erscheinungen, welche unter Wärmeproduction oder -absorption verlaufen. Um die Energie eines materiellen Systems in einem gegebenen Zustand durch eine bestimmte Zahl ausdrücken zu können, ist noch die Fixirung eines gewissen Normalzustandes desselben Systems nothwendig, welche von vornherein ganz nach Willkür erfolgen kann. Dann ist die Energie des Systems in dem gegebenen Zustand, bezogen auf den nach Willkür fixirten Normalzustand, gleich dem mechanischen Aequivalent aller Wirkungen, die ausserhalb des Systems hervorgerufen werden, wenn dasselbe auf irgend eine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeführt wird. Man bezeichnet daher oft die Energie auch kurz als die Fähigkeit, mechanische Arbeit hervorzubringen.

46. Da es sich in der Thermochemie nur um solche äussere Wirkungen handelt, welche entweder direkt in mechanischer Arbeit (z. B. Ueberwindung des

Digitized by Google

Atmosphärendruckes) oder in Erzeugung oder Absorption von Wärme bestehen, so genügt es hier zur Feststellung des mechanischen Aequivalents aller äusserer Wirkungen, und somit zur vollständigen Definition der Energie, wenn man noch das mechanische Aequivalent der Erwärmung oder Abkühlung kennt, welche die Umgebung des Systems (z. B. eine calorimetrische Flüssigkeit) bei einer Zustandsänderung desselben erfährt.

47. Nach der älteren, von CARNOT und CLAPEYRON (72) vertretenen Theorie wäre das mechanische Aequivalent einer Erwärmung proportional dem Produkt der zugeführten Wärmemenge in deren absolute Temperatur, so dass die Zufuhr einer Wärmemenge bei höherer Temperatur ein grösseres mechanisches Aequivalent ergeben würde, als die Zufuhr der nämlichen Wärmemenge bei tieferer Temperatur. Nach der neueren, von J. R. MAYER und JOULE (73) begründeten Theorie ist das mechanische Aequivalent einer Erwärmung nur proportional der zugeführten Wärmemenge und unabhängig von der Temperatur. Die neueren Versuche von DIETERICI (74) ergeben das mechanische Aequivalent einer mittleren Calorie (§ 39) zu $424{\cdot}4{\cdot}10^5$ im C. G. S. System; d. h. die Erwärmung um 1 Grm. Calorie ist äquivalent einer lebendigen Kraft von $424{\cdot}4 \cdot 10^5$ Grm. $\left(\frac{cm}{sec}\right)^2$. Dieser lebendigen Kraft entspricht in Berlin, wo die Beschleunigung der Schwere etwa $981{\cdot}2 \; \frac{cm}{sec^2}$ beträgt, die Hebung von 1 Grm. um $432{\cdot}5$ *m*.

48. Das Princip der Erhaltung der Energie sagt aus, dass die Energie eines Systems, bezogen auf einen bestimmten Normalzustand, durch den Zustand des Systems vollständig bestimmt ist, oder mit andern Worten (vergl. die Definition § 45), dass das mechanische Aequivalent aller Wirkungen, die ausserhalb des Systems hervorgerufen werden, wenn das System auf irgend eine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht, unabhängig ist von der Art des Ueberganges. Dieser Satz ist bisher in allen Fällen durch die Erfahrung bestätigt worden, falls zur Berechnung des mechanischen Aequivalents der äusseren Wirkungen das MAYER-JOULE'sche Wärmeäquivalent benutzt wurde.

49. Hieraus ergeben sich unmittelbar eine Reihe weiterer Folgerungen. Wenn man den Zustand des Systems verändert, so wird sich auch die Energie ändern, und zwar ergiebt in jedem Falle das mechanische Aequivalent der dabei hervorgerufenen äusseren Wirkungen den Betrag der eingetretenen Energieänderung. Wenn also bei der Zustandsänderung des Systems gar keine äusseren Wirkungen hervorgerufen werden, so bleibt die Energie des Systems constant (Erhaltung der Energie). Im Normalzustand ist die Energie des Systems = 0; man kann daher diesen Zustand auch als Nullzustand bezeichnen. Wenn das System einen Kreisprocess durchmacht, d. h. nach beliebigen Veränderungen wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, so ist die Energie wieder dieselbe geworden wie im Anfang, und daher das mechanische Aequivalent aller äusseren Wirkungen = 0, oder mit andern Worten: Bei einem Kreisprocess ist die Summe der geleisteten Arbeit gleich und entgegengesetzt dem mechanischen Aequivalent der erzeugten Wärme.

50. Bezeichnen U_1 und U_2 die Energieen eines materiellen Systems in 2 verschiedenen Zuständen, bezogen auf einen beliebigen Nullzustand, so ist nach dem vorigen Paragraphen

$$(U_1 - U_2 = W + AQ),$$

Digitized by Google

wobei A das mechanische Wärmeäquivalent (§ 47), ferner W die äussere Arbeit und Q die äussere Wärme bezeichnet, die beim Uebergang des Systems aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 erzeugt wird. Diese Differenz der Energieen hängt also gar nicht von der Wahl des Nullzustandes ab, und es ist daher, so lange es sich nur um Energiedifferenzen eines und desselben Systems in verschiedenen Zuständen handelt, nicht nöthig, den Nullzustand besonders zu fixiren. Dann bleibt in dem Werthe der Energie des Systems in einem bestimmten Zustand eine additive Constante unbestimmt. Macht man den Zustand 2 zum Nullzustand, so ist $U_2 = 0$, und der obige Ausdruck lässt sich auffassen als die Energie des Systems im Zustand 1, bezogen auf den Zustand 2 als Nullzustand.

51. Da bei chemischen Processen die äusseren Wärmewirkungen in der Regel eine weit bedeutendere Rolle spielen als die Arbeitsleistung, so misst man in der Thermochemie die Energie, also auch die äusseren Wirkungen, nicht in mechanischen, sondern in calorischem Maasse. Dann entsteht statt der vorigen Gleichung die folgende:

$$U_1 - U_2 = \frac{W}{A} + Q.$$

Als Wärmeeinheit wird der Bequemlichkeit halber gewöhnlich nicht die gr. Calorie (cal.) sondern entweder ihr tausendfacher Werth (Cal.) oder auch neuerdings diejenige Wärmemenge (K) benutzt, welche 1 Grm. Wasser von 0° auf 100° erwärmt (75). (§ 39). Dabei ist nahezu:

$$\text{K} = 100 \text{ cal.} = \frac{1}{10} \text{ Cal.}$$

Wir werden uns im Folgenden der Einheit K bedienen.

52. Um das calorische Aequivalent aller äusseren Wirkungen irgend eines chemischen Processes zu berechnen, genügt es also, die Energieen des an dem Process betheiligten materiellen Systems im Anfangszustand und im Endzustand des Processes zu kennen. Daher kommt die allgemeine Lösung dieser Aufgabe im Wesentlichen darauf hinaus, die Energieen aller möglichen materiellen Systeme in allen möglichen Zuständen zu finden. Da man zur Berechnung der Energie eines Systems jeden Process benutzen kann, der das System in den Nullzustand überführt, wenn auch auf beliebigen Umwegen, so bieten sich hierzu oft verschiedene Wege dar, die dann gegenseitig zur Controlle dienen können. Andererseits ist man, nachdem der Werth der Energie auf irgend eine Weise gefunden wurde, im Stande, Wärmewirkungen von Processen zu berechnen, die garnicht direkt ausführbar sind.

53. Ein bequemes Symbol zur Bezeichnung der Energie eines chemischen Systems, bezogen auf einen beliebigen Nullzustand, hat J. Thomsen eingeführt, indem er die Formeln für das Atom- oder Molekulargewicht der betreffenden Substanzen in runde Klammern setzt. So bezeichnen (Pb), (S), (PbS) die Energieen eines Atoms Blei, Schwefel und eines Moleküls Schwefelblei, und die Gleichung:

$$(\text{Pb}) + (\text{S}) - (\text{PbS}) = 184 \text{ K}$$

sagt aus, dass beim Uebergang eines Atoms Blei und eines Atoms Schwefel in ein Molekül Schwefelblei eine äussere Wirkung vom calorischen Aequivalent 184 K. auftritt. Ist die äussere Arbeit zu vernachlässigen, so erscheint diese Wirkung ganz und gar als Wärmetönung. Durch die Benutzung der Formeln für das Verbindungsgewicht hat man zugleich auch eine Controle dafür, dass die

Digitized by Google

beiden verglichenen Energieen sich auf das nämliche materielle System beziehen. Einfacher noch würde die Gleichung lauten, wenn man den getrennten Zustand der Elemente Pb und S zum Nullzustand wählt. Denn dann wird (Pb) = 0 und (S) = 0, und es ist kürzer: (PbS) = — 184 K.

54. Zur abgekürzten Bezeichnung der Wärmetönung bei diesen und ähnlichen Processen hat THOMSEN noch das Symbol (Pb, S) eingeführt, so dass, im Falle keine äussere Arbeit stattfindet, die Identität gültig ist:

$$(Pb, S) = (Pb) + (S) - (PbS)$$

Diese Gleichung erleidet aber eine Modifikation beim Auftreten äusserer Arbeit (§ 58).

55. Zur genauen Definition des Zustandes einer Substanz, und somit ihrer Energie, ist aber ausser der chemischen Zusammensetzung zunächst noch die Angabe der Temperatur und des Druckes erforderlich. Erstere wird, falls keine besondere Bemerkung darüber gemacht ist, wie auch schon oben geschehen, als die mittlere Zimmertemperatur, also etwa 18°, angenommen. Ebenso wird der Druck als Atmosphärendruck vorausgesetzt; derselbe hat überdies, auch bei Gasen, bei gegebener Temperatur fast gar keinen Einfluss auf die Energie. Eine allgemeine Abhängigkeit der Energie von Temperatur und Druck ist bisher nur für vollkommene Gase festgestellt worden, deren Energie proportional ist der absoluten Temperatur und der Wärmecapacität bei constantem Volumen, ganz unabhängig vom Druck.

56. Ferner bedarf es noch der Angabe des Aggregatzustandes. Man kann denselben, falls Verwechslungen zu befürchten sind, nach dem Vorschlag von OSTWALD (76) bequem dadurch bezeichnen, dass man die Atomzeichen für den festen Zustand in Balkenschrift, für den flüssigen in gewöhnlicher Schrift, und für den gasförmigen in Cursivschrift ansetzt. So bedeutet $(\mathbf{H_2O})$, $(\mathrm{H_2O})$, (H_2O) die Energie eines Moleküls Wasser, als Eis, als Flüssigkeit, und als Dampf. Daher ist für das Schmelzen bei 0°:

$$(\mathrm{H_2O}) = (\mathbf{H_2O}) + 14{\cdot}4\ \mathrm{K}.$$

Endlich ist es manchmal nöthig, z. B. bei festem C, S, As, oder bei isomeren Verbindungen, auch noch eine Angabe über die specielle Modifikation der Substanz hinzuzufügen. Das kann jedesmal in besonderer Weise geschehen.

57. Zur Bezeichnung der Energie einer Lösung oder Mischung mehrerer Substanzen kann man die Formeln für die Molekulargewichte mit den entsprechenden Molekülzahlen direkt nebeneinander schreiben.

So bedeutet:

$$(H_2SO_4) + 5(H_2O) = (H_2SO_4 \cdot 5H_2O) + 131\ K,$$

oder kürzer:

$$(H_2SO_4,\ 5H_2O) = 131\ K,$$

dass beim Auflösen eines Moleküls Schwefelsäurehydrat in 5 Molekülen Wasser die Wärme 131 K. frei wird. Da bei sehr verdünnten Lösungen eine weitere Verdünnung keine merkliche Wärmetönung hervorruft, so ist es zur Bezeichnung der Energie einer sehr verdünnten Lösung nicht nöthig, die Molekülzahl des Lösungsmittels besonders anzugeben; daher kann man kurz schreiben:

$$(H_2SO_4) + (aq) = (H_2SO_4\ aq) + 179\ K,$$

oder

$$(H_2SO_4,\ aq) = 179\ K,$$

entsprechend der Wärmeentwicklung bei unendlicher Verdünnung eines Moleküls Schwefelsäurehydrat. In diesen Formeln bedeutet aq jede beliebige Wassermenge, die zur Herstellung einer sehr verdünnten Lösung genügt.

Digitized by Google

58. Das calorische Aequivalent der äusseren Arbeit $\frac{W}{A}$ (§ 51) kommt bei chemischen Processen, an denen nur feste und flüssige Körper betheiligt sind, wegen der geringen Volumveränderungen gegen die Wärmetönung Q in der Regel nicht in Betracht. Dann ergiebt also die Wärmetönung allein die Energieänderung des Systems:

$$Q = U_1 - U_2$$

und ist in Folge dessen nur vom Anfangszustand und Endzustand, nicht aber von dem sonstigen Verlauf des Processes abhängig. Anders ist es im Allgemeinen, wenn gasförmige Körper bei der Reaction vorkommen. In diesem Falle kann die äussere Arbeit einen merklichen Betrag annehmen; derselbe ist wesentlich auch durch den Verlauf des Processes bedingt. So kann man z. B. ein Gas sich ausdehnen lassen mit einer äusseren Arbeitsleistung, die innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Werth, bis 0 herab, haben kann. Da nun die Energiedifferenz nur vom Anfangszustand und vom Endzustand abhängt, so bedingt eine grössere Arbeitsleistung immer eine geringere Wärmetönung und umgekehrt, und um letztere zu finden, muss man ausser den Energieen auch noch die äussere Arbeit kennen. Hierzu bedarf es also der Angabe der äusseren Bedingungen, unter denen der Process verläuft.

59. Unter allen äusseren Bedingungen, die einen chemischen Process begleiten können, ist die wichtigste diejenige, dass der Druck p (Atmosphärendruck) constant bleibt. Dann ist die geleistete äussere Arbeit gleich dem Produkt des Druckes und der Volumenvergrösserung des Systems: $W = p \cdot (V_2 - V_1)$. Also nach § 51:

$$U_1 - U_2 = Q + \frac{p \cdot (V_2 - V_1)}{A}.$$

Die Volumenvergrösserung $V_2 - V_1$ ist aber, bei Vernachlässigung der Volumenänderungen fester und flüssiger Körper, proportional der durch die Reaction eingetretenen Vermehrung n der Anzahl der gasförmigen Moleküle des Systems, sowie der absoluten Temperatur, und umgekehrt proportional dem Druck. Daher ist das Produkt $(V_2 - V_1) \cdot p$ nur noch proportional der Zahl n und der absoluten Temperatur T. Daraus ergiebt sich das calorische Aequivalent der äusseren Arbeit bei constantem Druck:

$$\frac{W}{A} = \frac{p \cdot (V_2 - V_1)}{A} = 0{\cdot}0195 \cdot n \cdot T \mathrm{K}.$$

und die Wärmetönung eines Processes bei constantem Druck:

$$Q = U_1 - U_2 - 0{\cdot}0195 \cdot n \cdot T \mathrm{K}.$$

Wenn z. B. 1 Molekulargewicht Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Molekulargewicht Sauerstoff, beide von 0°, sich bei constantem Druck zu flüssigem Wasser von 0° verbinden, so ist zu setzen:

$$U_1 = (H_2) + \tfrac{1}{2}(O_2) \qquad U_2 = (H_2O) \qquad n = -\tfrac{3}{2} \qquad T = 273.$$

Also die Verbrennungswärme:

$$Q = (H_2, O) = (H_2) + \tfrac{1}{2}(O_2) - (H_2O) + 8{\cdot}0 \mathrm{\ K},$$

um 8 K grösser als der Differenz der Energieen, d. h. der Verbrennung ohne äussere Arbeitsleistung, entspricht.

60. Schreibt man die erste Gleichung des vorigen § in der Form:

$$Q = \left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right) - \left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right),$$

Digitized by Google

so erkennt man, dass bei Processen, die unter constantem Druck verlaufen, die Wärmetönung nur abhängt von dem Anfangszustand und dem Endzustand, ebenso wie das beim gänzlichen Fortfall der äusseren Arbeit zutrifft. Aber hier ist die Wärmetönung nicht gleich der Differenz der Energieen U, sondern gleich der Differenz der Werthe, welche die Grösse $U + \frac{pV}{A}$ am Anfang und am Ende des Processes besitzt. Diese Grösse hat GIBBS (77) daher die »Wärmefunction bei constantem Druck« genannt. Wenn es sich also nur um Processe bei constantem Druck handelt, so ist es am bequemsten, die Symbole (H_2), (H_2O) u. s. w. ein für alle Mal nicht auf die Energie U, sondern auf die Wärmefunction bei constantem Druck zu beziehen, deren Differenz dann immer direkt die Wärmetönung ergiebt. Diese Bezeichnung ist daher auch im Folgenden, besonders in den letzten Capiteln dieses Abschnittes zur Anwendung gebracht.

61. Der Einfluss der Temperatur auf die Reactionswärme Q ergiebt sich aus dem Vorhergehenden in folgender Weise. Für zwei verschiedene Temperaturen T und T' hat man:

$$Q_T = \left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_T - \left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_T$$

$$Q_{T'} = \left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_{T'} - \left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_{T'}.$$

Daher die Differenz der Reactionswärmen

$$Q_T - Q_{T'} = \left[\left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_T - \left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_{T'}\right] - \left[\left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_T - \left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_{T'}\right],$$

d. h. gleich der Differenz der Wärmemengen, die nöthig sind, um das System einmal vor der Reaction, das andere Mal nach vollendeter Reaction, von T' auf T zu erwärmen.

2. Capitel. Lösungs- und Verdünnungswärmen.

62. Wir betrachten im Folgenden die Wärmetönungen, welche beim Auflösen gasförmiger, flüssiger oder fester Stoffe in Flüssigkeiten auftreten. Die Lösungswärme einer bestimmten Stoffmenge, z. B. eines Moleküls, hängt wesentlich von der Menge des angewandten Lösungsmittels, also von der Concentration der entstandenen Lösung ab. Bei unbeschränkt wachsenden Mengen des Lösungsmittels bleibt sie aber in allen beobachteten Fällen bei einem bestimmten Werthe stehen, welcher oft auch als Lösungswärme schlechthin (Lösungswärme bis zu unendlicher Verdünnung) bezeichnet wird. Auf der anderen Seite ist von Wichtigkeit der Fall, dass die Menge des angewandten Lösungsmittels nur gerade zur vollständigen Auflösung hinreicht (Lösungswärme bis zur Sättigung).

63. Ist die Lösungswärme für jede beliebige Concentration der entstandenen Lösung bekannt, so ergiebt sich daraus unmittelbar die Verdünnungswärme von irgend einer Concentration zu einer beliebigen kleineren Concentration als die Differenz der den beiden Concentrationen entsprechenden Lösungswärmen. Bezeichnet nämlich S und L je ein Molekulargewicht des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, so ist die Verdünnungswärme beim Zusatz von r Molekülen L zu einer Lösung von 1 Molekül S in n Molekülen L:

$$(S \cdot nL,\ rL) = [S,\ (n + r)\ L] - (S,\ nL).$$

Digitized by Google

Für $r = \infty$ ergiebt sich hieraus die Verdünnungswärme einer beliebigen Lösung bis zu unendlicher Verdünnung. Für $n = \infty$ wird die Verdünnungswärme $= 0$.

64. In der letzten Gleichung kann man das Zeichen S auch auf das Lösungsmittel, L auf den gelösten Stoff beziehen, und erhält dann die Wärmeentwicklung beim weiteren Zusatz des gelösten Stoffes zu einer Lösung (Concentrirungswärme). Diese Wärme hängt natürlich auch in hohem Grade von der anfänglichen Beschaffenheit der Lösung ab: so z. B. löst sich krystallisirtes Kupferchlorid, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, in einer verdünnten wässrigen Lösung unter Wärmeentwicklung, in einer nahezu gesättigten Lösung dagegen unter Wärmeabsorption (78).

65. Bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten sind zwei Hauptklassen zu unterscheiden, je nachdem die Absorption der Gase gemäss dem Gesetz von Henry und Bunsen erfolgt oder nicht, d. h. je nachdem die maximale Menge des in einem bestimmten Flüssigkeitsquantum aufgelösten Gases bei einer bestimmten Temperatur dem Druck proportional ist oder nicht. Bei der ersten Klasse lässt sich bis jetzt keine messbare Wärmetönung constatiren, die an und für sich schwache Absorption wird wesentlich durch physikalische Kräfte bewirkt, die zu geringfügig sind, um einen erheblichen thermischen Effekt zu liefern, während bei der zweiten Klasse, wo die Absorption viel lebhafter erfolgt und der Druck nur eine secundäre Rolle spielt, immer chemische Wirkungen mit auftreten. So haben sich folgende Zahlen ergeben (79):

	K.		K.
$(Cl_2, aq) =$	49	$(H_3N, aq) =$	84
$(Br_2, aq) =$	83	$(CO_2, aq) =$	59
$(HFl, aq) =$	118	$(HCN, aq) =$	61
$(HCl, aq) =$	173	$(SO_2, aq) =$	77
$(HBr, aq) =$	200	$(H_2S, aq) =$	46
$(HJ, aq) =$	194		

In allen beobachteten Fällen ist die Lösungswärme positiv und übersteigt auch stets den Betrag der reinen Condensationswärme des absorbirten Dampfquantums.

66. Die Wärmetönung bei der Lösung von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ist besonders für die wässrigen Lösungen der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure untersucht worden. J. Thomsen (80) ist hierfür zu folgenden empirischen Formeln gelangt:

$$(HCl \cdot H_2O,\ nH_2O) = \frac{n}{n+1} \cdot 119{\cdot}8 \text{ K.}$$

$$(H_2SO_4,\ nH_2O) = \frac{n}{n+1{\cdot}798} \cdot 178{\cdot}6 \text{ K.}$$

$$(HNO_3,\ nH_2O) = \frac{n}{n+1{\cdot}737} \cdot 89{\cdot}74 \text{ K.}$$

Daraus ergeben sich dann auch leicht nach § 63 die Verdünnungswärmen. So ist z. B. für die Verdünnungswärme der Salzsäurelösung, $HCl \cdot nH_2O$, bis zu unendlicher Verdünnung ($r = \infty$).

$$(HCl \cdot nH_2O,\ aq) = (HCl \cdot H_2O,\ aq) - (HCl \cdot H_2O,\ (n-1)H_2O)$$
$$= 119{\cdot}8 - \frac{n-1}{n} 119{\cdot}8 = \frac{119{\cdot}8}{n} \text{ K.}$$

Digitized by Google

entsprechend den Resultaten von BERTHELOT (81), der für diese Verdünnungswärme den Ausdruck $\frac{116 \cdot 2}{n}$ *K.* fand. Von den Zahlen THOMSEN's für Schwefelsäure differiren die von PFAUNDLER (82).

67. Die Lösungswärme fester Körper in Wasser (83) wird im Allgemeinen wesentlich von dem Umstand beeinflusst, ob der Körper im festen Zustand ein Hydrat bilden kann oder nicht. Im letzteren Fall ist die Wärmetönung bei der Auflösung meist negativ, entsprechend der Ueberführung des gelösten Körpers aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand. So hat man z. B. (für 18°)

$(H_4NCl, aq) = -39$ K. | $(KCl, aq) = -44 \cdot 4$ K.
$(NaCl, aq) = -11 \cdot 8$ K. | $(KNO_3, aq) = -85 \cdot 2$ K.

Dagegen $(LiCl, aq) = +84 \cdot 4$ K.

Die Aenderung der Lösungswärme mit der Temperatur ergiebt sich aus dem im § 61 angeführten Satze. Man kann daher aus ihr auf die Wärmecapacität der Lösung schliessen, wenn die des Wassers und des festen Salzes bekannt ist (84).

68. Folgende Tabelle enthält die Lösungswärme einiger Verbindungen, welche fähig sind, feste Hydrate zu bilden, zugleich mit den Lösungswärmen dieser Hydrate.

		Lösungswärme des wasserfreien Mol. K.	Zahl der gebundenen Wassermol.	Lösungswärme des wasserhaltigen Mol. K.
Kalilauge	KHO	130	2	0
Natriumbromid . .	$NaBr$	— 1·9	2	— 47·1
Natriumsulfat . .	Na_2SO_4	4·6	10	— 187·6
Dinatriumphosphat .	Na_2HPO_4	56·4	12	— 228·3
Natriumpyrophosphat	$Na_4P_2O_7$	118·5	10	— 116·7
Natriumcarbonat . .	Na_2CO_3	56·4	10	— 161·6
Magnesiumchlorid .	$MgCl_2$	359	6	29·5
Magnesiumsulfat . .	$MgSO_4$	202·8	7	— 38·0
Calciumchlorid . .	$CaCl_2$	174·1	6	— 43·4
Calciumbromid . .	$CaBr_2$	245·1	6	— 11
Zinkchlorid . . .	$ZnCl_2$	156·3		
Cadmiumchlorid . .	$CdCl_2$	30	2	7·6
Manganchlorid . .	$MnCl_2$	160	4	15·4
Nickelchlorid . . .	$NiCl_2$	191·7	6	— 11·6
Kobaltchlorid . .	$CoCl_2$	183·4	6	— 28·5
Kupferchlorid . .	$CuCl_2$	111	2	41·7
Kupfersulfat . . .	$CuSO_4$	158	5	— 27·2
Bariummalonat . .	$BaH_2C_3O_4$	34·8	2	— 38·3

Wenn also von einer Verbindung feste Hydrate existiren, so ist die Lösungswärme der wasserfreien Substanz meist positiv (eine Ausnahme bildet z. B. Bromnatrium), wahrscheinlich entsprechend einer chemischen Bindung des Hydratwassers auch im gelösten Zustande, und grösser als die Lösungswärme des Hydrats.

69. Die Differenz der Lösungswärme einer festen Verbindung im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustand ergiebt offenbar die Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers (Hydratationswärme). Hierüber hat THOMSEN (85) ausgedehnte Untersuchungen angestellt und gefunden, dass im Allgemeinen die Aufnahme der ersten Mengen des Hydratwassers unter bedeutend grösserer

Digitized by Google

Wärmeentwicklung erfolgt, als die der späteren. Nur einzelne Substanzen zeigen bei der Aufnahme jedes einzelnen Wassermoleküls nahezu die nämliche Wärmetönung, wie z. B. Natriumpyrophosphat, das bei der Verbindung mit je einem Wassermolekül, bis zu 12 Molekülen, immer wieder die Wärme 23·5 K. entwickelt, also im Ganzen 282 K. Dagegen liefert das gewöhnliche Dinatriumphosphat bei der Aufnahme der beiden ersten Wassermoleküle eine grössere Wärmeentwicklung (je 30·2 K.) als bei der der 10 übrigen (im Mittel je 22·4 K.). Für Natriumcarbonat, Na_2CO_3, erfolgt nach den Messungen von THOMSEN die Aufnahme der einzelnen Krystallwassermoleküle unter folgender Wärmeentwicklung (86):

	K.		K.
1	33·9	6	17·7
2	21·3	7	23·8
3	20·8	8	18·8
4	21·7	9	16·4
5	24·4	10	17·7

Summe aller einzelnen Wärmetönungen: 216·5 K., während aus der obigen Tabelle 56·4 + 161·6 = 218 K. folgt. Ausführliche Tabellen der Lösungs- und Hydratationswärmen finden sich in dem Lehrbuch der Thermochemie von NAUMANN (87).

70. Auch die Verdünnungswärmen bereits gelöster Stoffe von einer beliebigen Concentration an bis zu irgend einer kleineren Concentration sind besonders von THOMSEN untersucht worden. Ist ausserdem die Lösungswärme des festen Stoffes bekannt, so kann man daraus unmittelbar die Lösungswärme bis zu einer beliebigen Verdünnung berechnen. Für steigende Verdünnung muss die Verdünnungswärme offenbar sich dem Werthe 0 nähern; doch geschieht dies nicht immer in einfacher Weise. So ergeben die Messungen von THOMSEN (88) für die Verdünnungswärme: ($NaHO \cdot nH_2O$, rH_2O), folgende Werthe in K:

	3	5	7	9	20	25	50	100	200	$= n + r$
3	0	21·3	28·9	30·1	32·8	32·6	31·1	30·0	29·4	
5		0	7·6	9·6	11·5	11·3	9·8	8·7	8·1	
7			0	2·0	3·9	3·7	2·2	1·1	0·5	
9				0	1·9	1·7	0·2	− 0·9	− 1·5	
20					0	− 0·2	− 1·7	− 2·8	− 3·4	
25						0	− 1·5	− 2·6	− 3·2	
50							0	− 1·1	− 1·7	
100								0	− 0·6	
200 $= n$									0	

Die Zahlen dieser Tabelle sind natürlich nicht unabhängig von einander; denn da jede Zahl die Differenz der Energieen vor und nach dem Vorgang der Verdünnung darstellt, so müssen immer die Differenzen entsprechender Glieder je zweier Vertikal- oder Horizontalreihen längs der ganzen Ausdehnung der Reihen constant sein. Die erste Horizontalreihe oder die letzte Vertikalreihe allein würde schon genügen, um den Gang der Verdünnungswärmen in dem

Digitized by Google

ganzen betrachteten Intervall zu kennzeichnen. Diese Reihen zeigen übereinstimmend, dass die Energie der Lösung bei einem Gehalt von etwa 20 Molekülen Wasser auf 1 Mol. Natriumhydroxyd ein Minimum ist; denn von da ab ist sowohl jede weitere Verdünnung als auch jede Entziehung von Wasser mit Wärmeabsorption verbunden.

71. In ähnlicher Weise hat THOMSEN (89) die Verdünnungswärme der Kalilauge bestimmt. Folgende Zahlen ergeben die Wärmetönung bei der Verdünnung von Lösungen verschiedener Concentrationen bis zu unendlicher Verdünnung.

Anzahl der H_2O-Moleküle auf 1 Molekül KHO	K.	Anzahl der H_2O-Moleküle auf 1 Molekül KHO	K.
3	27·5	20	0·7
5	12·6	50	0·1
7	6·6	∞	0
9	3·9		

Die Energie nimmt also bei zunehmender Verdünnung fortwährend ab. Die Zahlen von BERTHELOT (90) differiren nicht wesentlich. Aehnlich wie bei der Kalilauge verhalten sich die Verdünnungswärmen der Lösungen von Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Mangansulfat, Kupfersulfat u. A.

72. Andererseits zeigen viele Lösungen bei der Verdünnung fortgesetzt Wärmeabsorption, also eine Zunahme der Energie, wie Natriumsulfat und Ammoniumsulfat. Hier ist die Verdünnungswärme von einem Gehalt von *n* Molekülen Wasser auf 1 Molekül trockenes Salz an bis zu unendlicher Verdünnung, in K.:

n	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	*n*	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$
10	—	— 7·5	200	— 3·5	0
30	—	— 5·0	400	— 1·0	0
50	— 14·8	— 3·1	∞	0	0
100	— 8·2	— 1·2			

woraus sich dann auch alle übrigen Verdünnungswärmen ergeben.

3. Capitel. Wärmetönungen bei Reactionen zwischen Wasserstoff und Nichtmetallen.

73. Da unter allen bekannten Verbindungen die häufigsten und wichtigsten aus Metallen, einschliesslich Wasserstoff, und Nichtmetallen (Metalloiden) zusammengesetzt sind, so ist im Folgenden die Aufführung der einzelnen Verbindungen je nach den Metallen, die sie enthalten, angeordnet, in der Weise, dass bei jedem neu hinzutretenden Element die Verbindungen dieses Elements mit den vorhergehenden Elementen behandelt werden. So sind im vorliegenden Capitel die Verbindungen des ersten Metalls, des Wasserstoffs, mit den Metalloiden, sowie die der Metalloide unter sich, besprochen, im nächsten Capitel die Verbindungen der übrigen Metalle. Auf Vollständigkeit machen die mitgetheilten Daten keinen Anspruch; man vergleiche darüber namentlich das auch hier vielfach benutzte Lehrbuch der allgemeinen Chemie von OSTWALD, bezüglich der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen die Tabellen von STOHMANN (91). Im Anschluss an das erstere Werk sind auch hier die Wärmetönungen in der oben (§ 51) eingeführten Wärmeeinheit, K = 100 cal. angegeben, in der Regel ohne Decimalen, was manchmal in den Resultaten der hier angeführten Rechnungen eine Abweichung um eine Einheit zur Folge hat. Die

Digitized by Google

thermochemischen Processe sind alle bei constantem Atmosphärendruck ausgeführt gedacht, und daher die Zeichen H_2O, O u. s. w. (der Kürze halber ohne Klammer, wie bei OSTWALD) nicht auf die Energie, sondern auf die »Wärmefunction bei constantem Druck« (§ 60) bezogen.

74. Sauerstoff. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs in Sauerstoff zu flüssigem Wasser beträgt nach den Versuchen von J. THOMSEN (92) mit dem Wassercalorimeter

$$683\cdot6 = H_2 + O - H_2O,$$

nach SCHULLER und WARTHA (93) mit dem Eiscalorimeter 684·2. v. THAN (94) und BERTHELOT (95) benutzten nicht constanten Atmosphärendruck, sondern liessen Knallgas in geschlossenen Gefässen verpuffen. Hierbei ergiebt sich die Wärmetönung entsprechend der fehlenden äusseren Arbeit um etwa 8 K. geringer (§ 59). Da die Wärmecapacität eines Moleküls Wasser = 0·18 K. (§ 37), während die Wärmecapacität eines Moleküls Wasserstoff plus derjenigen eines halben Moleküls Sauerstoff 0·1028 K. beträgt (§ 32), so folgt nach § 61, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffs mit der Temperatur abnimmt, und zwar mit jedem Grade um die Differenz 0·18 — 0·1028 = 0·0772 K.

75. Wird die Verbrennungswärme nicht nach aussen abgeleitet, sondern zur Temperaturerhöhung des gebildeten Wasserdampfes verwendet, so tritt theilweise Zersetzung desselben ein. Doch kann man durch Zusetzung anderer Gase (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserdampf) zu dem Knallgas die Temperatur herabdrücken und dadurch vollständige Verbrennung erzielen. Aus der bekannten Verbrennungswärme erhält man dann ein Mittel, um die Wärmecapacität der zugesetzten Gase bei hohen Temperaturen zu messen. Hierüber sind Versuche von MALLARD und LE CHATELIER (96), sowie von VIEILLE und BERTHELOT (97) angestellt worden.

76. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich unter Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff. Diese Wärmetönung ist von THOMSEN (98) in folgender Weise gemessen worden. Eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür mit Sauerstoff oxydirt ergiebt eine Wärmeentwicklung von

$$657 = SnCl_2 \cdot H_2Cl_2 \text{ aq} + O - SnCl_4 \text{ aq}.$$

Dieselbe Lösung mit H_2O_2-Lösung oxydirt ergiebt:

$$888 = SnCl_2 \cdot H_2Cl_2 \text{ aq} + H_2O_2 \text{ aq} - SnCl_4 \text{ aq}.$$

Also die Differenz:

$$231 = H_2O_2 \text{ aq} - O - \text{aq}.$$

77. Chlor. Die Bildungswärme des gasförmigen Chlorwasserstoffs ist nach THOMSEN (99)

$$220 = H + Cl - HCl,$$

und da (nach § 65) die Lösungswärme des Salzsäuredampfes beträgt:

$$173 = HCl + \text{aq} - HCl \text{ aq},$$

so folgt für die Bildung der Salzsäurelösung durch Addition:

$$393 = H + Cl + \text{aq} - HCl \text{ aq}.$$

Nimmt man hinzu nach § 74:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

so ergiebt sich durch Subtraction der letzten Gleichung von der verdoppelten vorletzten die Wärmetönung bei der Einwirkung von Chlorgas auf Wasser unter Sauerstoffentwicklung:

$$102 = Cl_2 + \text{aq} - 2\,HCl \text{ aq} - O.$$

Digitized by Google

Unterchlorige Säure entwickelt nach THOMSEN (100) bei der Zersetzung durch Jodwasserstofflösung die Wärme:

$$514 = HClO\,aq + 2HJ\,aq - HCl\,aq - 2\,J.$$

Da nun die Bildungswärme der gelösten Jodwasserstoffsäure (§ 79)

$$263 = H_2 + 2J + aq - 2HJ\,aq,$$

und die des Wassers:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

so folgt für die Zersetzung der unterchlorigen Säure in Salzsäure und Sauerstoff:

$$93 = HClO\,aq - HCl\,aq - O.$$

78. Brom. BERTHELOT (101) erhielt bei der Auflösung flüssigen Broms in schwefliger Säure:

$$544 = 2Br + SO_2\,aq - 2HBr\,aq - SO_3\,aq.$$

Da nun nach THOMSEN die Oxydation der schwefligen Säure (§ 83) ergiebt:

$$637 = SO_2\,aq + O - SO_3\,aq,$$

so folgt für die Oxydation der Bromwasserstoffsäure:

$$93 = 2HBr\,aq + O - 2Br - aq$$

und daraus mit Hilfe der Bildungswärme des Wassers:

$$684 = H_2 + O - H_2O$$

die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäurelösung:

$$591 = 2Br + H_2 + aq - 2HBr\,aq$$

oder:

$$296 = Br + H + aq - HBr\,aq.$$

THOMSEN (102) fand dagegen nur:

$$283 = Br + H + aq - HBr\,aq,$$

woraus in Verbindung mit der Lösungswärme des flüssigen Broms:

$$5 = Br + aq - Br\,aq$$

die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Bromwasser folgt:

$$278 = Br\,aq + H - HBr\,aq$$

oder

$$556 = 2Br\,aq + H_2 - 2HBr\,aq,$$

also für die Oxydation der Bromwasserstofflösung:

$$128 = 2HBr\,aq + O - 2\,Br\,aq.$$

79. Jod. THOMSEN fand für die Zersetzung von Jodkaliumlösung durch Chlorgas:

$$262 = KJ\,aq + Cl - KCl\,aq - J.$$

Da nun die Neutralisationswärme der Jodwasserstoffsäure nahe gleich der der Chlorwasserstoffsäure ist, also:

$$HJ\,aq - KJ\,aq = HCl\,aq - KCl\,aq,$$

so folgt für die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch Chlorgas:

$$262 = HJ\,aq + Cl - HCl\,aq - J,$$

und da nach § 77

$$393 = H + Cl + aq - HCl\,aq,$$

für die Bildungswärme der Jodwasserstofflösung:

$$131 = H + J + aq - HJ\,aq.$$

Die Lösungswärme des gasförmigen Jodwasserstoff beträgt nach § 65:

$$194 = HJ + aq - HJ\,aq.$$

Also ist die Bildungswärme des Jodwasserstoffgases:

$$-63 = H + J - HJ, \text{ also negativ.}$$

Festes Jod löst sich in Wasser ohne merkliche Wärmeentwicklung; also:

$$J + aq = J\,aq.$$

80. Die Zersetzung der Jodsäure durch Jodwasserstofflösung liefert nach THOMSEN (103) die Wärmeentwicklung:

$$833 = HJO_3\,aq + 5HJ\,aq - 6J - aq.$$

Hieraus und aus der Bildungswärme der Jodwasserstofflösung (§ 79)

$$658 = 5H + 5J + aq - 5HJ\,aq,$$

sowie der Verbrennungswärme des Wasserstoffs:

$$2051 = 3H_2 + 3O - 3H_2O$$

ergiebt sich die Bildungswärme der Jodsäurelösung:

$$560 = J + H + 3O + aq - HJO_3\,aq$$

oder, da

$$131 = H + J + aq - HJ\,aq,$$

die Oxydationswärme von Jodwasserstofflösung:

$$429 = HJ\,aq + 3O - HJO_3\,aq.$$

81. Schwefel. Nach THOMSEN (104) wird Schwefelwasserstoffgas durch Jodlösung in Jodwasserstoff und festen amorphen Schwefel zersetzt unter der Wärmeentwicklung:

$$216 = H_2S + 2J\,aq - S - 2HJ\,aq,$$

da nun nach § 79:

$$262 = H_2 + 2J\,aq - 2HJ\,aq,$$

so ergiebt sich als Bildungswärme des Schwefelwasserstoffgases aus amorphem Schwefel und Wasserstoff:

$$46 = H_2 + S - H_2S.$$

Die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffgases beträgt nach den Messungen von THOMSEN (105)

$$1367 = H_2S + 3O - SO_2 - H_2O.$$

Nimmt man hierzu die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels (§ 82)

$$711 = S + O_2 - SO_2,$$

und die des Wasserstoffs:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

so ergiebt sich für die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffgases aus rhombischem Schwefel und Wasserstoff:

$$28 = S + H_2 - H_2S.$$

Da nach § 65 die Lösungswärme 46 beträgt, so ist die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffwassers:

$$74 = S + H_2 + aq - H_2S\,aq.$$

82. Schweflige Säure. Die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels zu schwefliger Säure beträgt nach THOMSEN (106)

$$711 = S + O_2 - SO_2,$$

nach BERTHELOT (107) dagegen nur 693 K.

Ferner ist nach § 65 die Lösungswärme der schwefligen Säure:

$$77 = SO_2 + aq - SO_2\,aq,$$

also die Bildungswärme der wässrigen schwefligen Säure:

$$788 = S + O_2 + aq - SO_2\,aq.$$

83. Schwefelsäure. THOMSEN (108) oxydirte wässrige schweflige Säure mit Chlorgas und fand die Wärmeentwicklung:

$$739 = SO_2\,aq + Cl_2 - SO_3\,aq - 2HCl\,aq.$$

Nach § 77 ist aber:

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O.$$

Also beträgt die Oxydationswärme der schwefligen Säure:

$$637 = SO_2\,aq + O - SO_3\,aq.$$

Digitized by Google

Die Lösungswärme des Schwefelsäureanhydrids beträgt nach BERTHELOT (109):

$$392 = SO_3 + aq - SO_3\ aq.$$

Die Bildungswärmen der Polythionsäuren hat BERTHELOT (110) untersucht.

84. Stickstoff. Für die Verbrennungswärme von Ammoniak in Sauerstoff fand THOMSEN (111):

$$1812 = 2H_3N + 3O - N_2 - 3H_2O.$$

Da nun:

$$2052 = 3H_2 + 3O - 3H_2O,$$

so folgt als Bildungswärme des Ammoniaks:

$$240 = 3H_2 + N_2 - 2H_3N$$

oder:

$$120 = 3H + N - H_3N.$$

Die Lösungswärme in Wasser ist nach § 65:

$$84 = H_3N + aq - H_3N\ aq,$$

also die Bildungswärme der Ammoniaklösung:

$$204 = 3H + N + aq - H_3N\ aq.$$

Ueber Ammoniumverbindungen s. u. § 116.

85. Stickstoffoxydul. Die Verbrennungswärme in Wasserstoff zu Stickstoff und Wasser beträgt nach THOMSEN (112):

$$864 = N_2O + H_2 - N_2 - H_2O$$

dazu:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

ergiebt als Bildungswärme des Stickstoffoxyduls:

$$-180 = N_2 + O - N_2O,\ \text{also negativ.}$$

Dagegen ergiebt die Verbrennung in Kohlenoxyd:

$$854 = N_2O + CO - CO_2 - N_2$$

(BERTHELOT (113) fand 888 K.)

Nimmt man dazu die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds (§ 93) in Sauerstoff:

$$680 = CO + O - CO_2,$$

so folgt die Bildungswärme des Stickoxyduls:

$$-174 = N_2 + O - N_2O.$$

86. Salpetersäure. Durch Oxydation einer Lösung salpetriger Säure mit Chlorgas erhielt THOMSEN (114) die Wärmetönung:

$$286 = HNO_2\ aq + Cl_2 - HNO_3\ aq - 2HCl\ aq.$$

Aber nach § 77 ist

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\ aq - O,$$

also die Oxydationswärme der salpetrigen Säure:

$$184 = HNO_2\ aq + O - HNO_3\ aq.$$

87. Untersalpetersäure. THOMSEN (115) löste Stickstoffdioxyd in Wasser und fand als Wärmetönung

$$155 = N_2O_4 + aq - HNO_3\ aq - HNO_2\ aq.$$

Da nun nach § 86:

$$184 = HNO_2\ aq + O - HNO_3\ aq,$$

so beträgt die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Salpetersäurelösung aus gasförmiger Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser:

$$339 = N_2O_4 + O + aq - 2HNO_3\ aq.$$

88. Stickoxyd. THOMSEN (116) oxydirte Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd und erhielt die Wärmeentwicklung:

$$391 = 2NO + O_2 - N_2O_4.$$

Digitized by Google

Da nun nach § 87:

$$339 = N_2O_4 + O + aq - 2HNO_3\,aq,$$

so folgt für die Wärmeentwicklung bei der Entstehung von Salpetersäurelösung aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser:

$$730 = 2NO + 3O + aq - 2HNO_3\,aq.$$

89. Phosphor. Der Uebergang eines Atoms Phosphor aus der gelben in die rothe Modifikation ist nach FAVRE (117) mit einer Wärmeentwicklung von 273 K. verbunden, da die Oxydation des gelben Phosphor mit unterchloriger Säure 2386, die des rothen aber nur 2113 K. ergiebt. Die folgenden Zahlen gelten für gelben Phosphor.

Phosphorige Säure und Phosphorsäure. THOMSEN (118) oxydirte krystallisirte phosphorige Säure mit Bromwasser und erhielt als Wärmeentwicklung:

$$649 = H_3PO_3 + 2Br\,aq - H_3PO_4\,aq - 2HBr\,aq.$$

Da nun nach § 78

$$128 = 2HBr\,aq + O - 2Br\,aq,$$

so beträgt die Oxydations- und Lösungswärme der phosphorigen Säure:

$$777 = H_3PO_3 + O + aq - H_3PO_4\,aq$$

und da die Lösungswärme:

$$-1 = H_3PO_3 + aq - H_3PO_3\,aq,$$

die Oxydation der gelösten phosphorigen Säure:

$$778 = H_3PO_3\,aq + O - H_3PO_4\,aq.$$

Gelber Phosphor im Ueberschuss mit Jodsäure oxydirt, bildet nach THOMSEN (119) Phosphorsäure und phosphorige Säure mit einer Wärmeentwicklung von:

$$10212 = 8P + 5HJO_3\,aq - 3H_3PO_4\,aq - 5H_3PO_3\,aq - 5HJ\,aq.$$

Nach § 80 ist aber

$$2145 = 5HJ\,aq + 15O - 5HJO_3\,aq,$$

also ergiebt sich:

$$12357 = 8P + 15O + aq - 3H_3PO_4\,aq - 5H_3PO_3\,aq.$$

Da nun, wie oben gefunden:

$$2334 = 3H_3PO_3\,aq + 3O - 3H_3PO_4\,aq,$$

so folgt:

$$10023 = 8P + 12O + aq - 8H_3PO_3\,aq,$$

oder als Bildungswärme eines Moleküls gelöster phosphoriger Säure aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser:

$$1253 = P + \tfrac{3}{2}O + aq - H_3PO_3\,aq.$$

90. Phosphortrichlorid. THOMSEN (120) fand bei der Zersetzung von flüssigem Phosphorchlorür in wässriger Lösung die Wärmeentwicklung:

$$651 = PCl_3 + aq - H_3PO_3\,aq - 3HCl\,aq.$$

Nun ist nach § 89

$$1253 = P + \tfrac{3}{2}O + aq - H_3PO_3\,aq$$

und nach § 77

$$153 = 3Cl + aq - 3HCl\,aq - \tfrac{3}{2}O.$$

Also die Bildungswärme des flüssigen Phosphorchlorürs:

$$755 = P + 3Cl - PCl_3.$$

Phosphorpentachlorid. Nach THOMSEN verbindet sich Phosphorchlorür mit Chlorgas direkt zu festem Phosphorchlorid mit einer Wärmeentwicklung von

$$297 = PCl_3 + Cl_2 - PCl_5.$$

91. Arsen. THOMSEN (121) oxydirte festes Arsen mit Bromwasser und fand die Wärmeentwicklung:

$$837 = As + 5Br\,aq - H_3AsO_4\,aq - 5HBr\,aq.$$

Digitized by Google

Nach § 78 ist aber:

$$320 = 5\,HBr\,aq + \tfrac{5}{2}O - 5\,Br\,aq,$$

also beträgt die Bildungswärme der Arsensäurelösung:

$$1157 = As + \tfrac{5}{2}O + aq - H_3AsO_4\,aq.$$

Arsenoxyd. Die Neutralisation des festen Anhydrids As_2O_5 mit Natronlauge ergiebt nach THOMSEN 808 K., die der Hydratlösung 748 K., also beträgt die Lösungswärme des festen Arsenoxyds:

$$60 = As_2O_5 + aq - 2\,H_3AsO_4\,aq.$$

92. Arsenige Säure. Die Oxydation mittelst Jodsäure ergiebt nach THOMSEN (122) eine Wärmetönung von

$$1500 = 3\,As_2O_3\,aq + 2\,HJO_3\,aq - 6\,H_3AsO_4\,aq - 2\,HJ\,aq.$$

Nun ist nach § 80:

$$858 = 2\,HJ\,aq + 3\,O_2 - 2\,HJO_3\,aq,$$

also beträgt die Oxydationswärme mit Sauerstoff:

$$2358 = 3\,As_2O_3aq + 3\,O_2 - 6\,H_3AsO_4aq$$

oder

$$786 = As_2O_3aq + O_2 - 2\,H_3AsO_4aq.$$

93. Kohlenstoff. FAVRE und SILBERMANN (123) bestimmten die Verbrennungswärme der reinen Holzkohle zu

$$970 = C + O_2 - CO_2.$$

BERTEHLOT und PETIT (124) maassen mittelst der calorimetrischen Bombe die Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs in verschiedenen Modifikationen und fanden für amorphen Kohlenstoff 977, für Graphit 948, für Diamant 943.

THOMSEN (125) fand bei der Verbrennung des Kohlenoxyds die Wärmeentwicklung

$$680 = CO + O - CO_2,$$

woraus mittelst der obigen Gleichung die Bildungswärme des Kohlenoxyds folgt:

$$290 = C + O - CO.$$

94. Verbrennungswärme organischer Verbindungen. BERTHELOT hat zuerst (s. o. pag. 579) auf die hohe Bedeutung der Verbrennungswärme für die Bestimmung der Energie hingewiesen und zugleich an den Messungen von FAVRE und SILBERMANN die ersten stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten in den Bildungswärmen homologer Verbindungen aufgefunden; seitdem hat sich die Messung der Verbrennungswärme fortgesetzt als das zuverlässigste Mittel für Energiemessungen an organischen Verbindungen bewährt und auch zugleich zahlreiche einzelne Beziehungen zwischen der Energie und der Constitution aufgedeckt. Während BERTHELOT selber nebst seinen Schülern, namentlich LOUGUININE, theils das Verbrennungscalorimeter von FAVRE und SILBERMANN benutzte und verfeinerte (126), theils die von ANDREWS herrührende Verpuffungsmethode mit seiner calorimetrischen Bombe (127) zur weiteren Ausbildung brachte, bediente sich J. THOMSEN (128) in allen Fällen seines Universalbrenners. Eine dritte Methode vollzieht die Verbrennung mittelst gebundenem Sauerstoff durch Zersetzung von Kaliumchlorat; dieselbe ist, nach einem unvollkommeneren Versuch von FRANKLAND (129), durch STOHMANN (130) ausgebildet und neuerdings in sehr ausgedehnter Weise angewandt worden.

Im Folgenden sind die Verbrennungswärmen einiger organischen Verbindungen zusammengestellt. Das Nähere, insbesondere über die Beziehungen der Bildungswärme zur Constitution ist in dem Artikel »Verbrennungswärme« nachzusehen (131).

95. Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe. Methan liefert nach THOMSEN

Digitized by Google

(132) bei der Verbrennung zu Kohlensäure und flüssigem Wasser die Wärmeentwicklung:

$$2119 = CH_4 + 2O_2 - CO_2 - 2H_2O.$$

Da nun nach § 74

$$1367 = 2H_2 + O_2 - 2H_2O$$

und nach § 93

$$970 = C + O_2 - CO_2,$$

so ist die Bildungswärme des Methylwasserstoff:

$$218 = C + 2H_2 - CH_4.$$

Folgende Tabelle enthält einige Verbrennungswärmen nach den Messungen von THOMSEN:

Methan	CH_4	2119	Aethylen	C_2H_4	3333
Aethan	C_2H_6	3704	Propylen	C_3H_6	4927
Propan	C_3H_8	5292	Isobutylen	C_4H_8	6506
Butan	C_4H_{10}	6872	Amylen	C_5H_{10}	8076
Pentan	C_5H_{12}	8471	Acetylen	C_2H_2	3100
Hexan	C_6H_{14}	9992	Allylen	C_3H_4	4676
Heptan	C_7H_{16}	11374 (LOUGUININE)			

96. Alkohole. Die Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser sind nach THOMSEN:

Methylalkohol	CH_4O	1822	Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	6585
Aethylalkohol	C_2H_6O	3405	Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	8201
Propylalkohol	C_3H_8O	4986 }	Allylalkohol	C_3H_6O	4648
Isopropylalkohol	C_3H_8O	4933 }	Aethylenglykol	$C_2H_6O_2$	2981

97. Verbrennungswärmen einiger Kohlehydrate nach STOHMANN:

Inulin	$C_6H_{10}O_5$	6593	Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	6646
Stärkemehl	$C_6H_{10}O_5$	6679	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	13222
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	6717	Raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	19797
Laktose	$C_6H_{12}O_6$	6586			

98. Die Verbrennungswärmen einiger Fettsäuren sind nach den Messungen von STOHMANN:

Ameisensäuredampf	CH_2O_2	694 (THOMSEN)	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	17718
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	2133	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	20859
Essigsäuredampf	$C_2H_4O_2$	2253 (THOMSEN)	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	23619
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	3679	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	26778
Propionsäuredampf	$C_3H_6O_2$	3865 (THOMSEN)	Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	514
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	5227	Malonsäure	$C_3H_4O_4$	2038
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	6767	Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	3562
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	8312	Weinsäure	$C_4H_6O_6$	2617
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	11400	Citronensäure	$C_6H_8O_7$	4746
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	14495	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	9856

99. Aether und Ester. Einige von THOMSEN für die gasförmigen Substanzen bestimmte Verbrennungswärmen sind:

Dimethyläther	C_2H_6O	3494	Methylformiat	$C_2H_4O_2$	2412
Aethylmethyläther	C_3H_8O	5059	Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	4001
Diäthyläther	$C_4H_{10}O$	6596	Propylformiat	$C_4H_8O_2$	5588
Methylallyläther	C_4H_8O	6272	Methylacetat	$C_3H_6O_2$	3992
Diallyläther	$C_6H_{10}O$	9111	Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	5466
Aethylenoxyd	C_2H_4O	3125	Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	5539

Digitized by Google

100. Aldehyde und Ketone. THOMSEN bestimmte folgende Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen:

Acetaldehyd	C_2H_4O	2819	Dimethylketon	C_3H_6O	4372
Propionaldehyd	C_3H_6O	4407	Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	7542
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	5999			

101. Aromatische Verbindungen. Einige Verbrennungswärmen sind:

Benzol	C_6H_6	7792	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Benzoldampf . .	C_6H_6	7993	(THOMSEN),
Toluoldampf . .	C_7H^8	9557	(THOMSEN),
Mesitylendampf .	C_9H_{12}	12823	(THOMSEN),
Naphthalin . .	$C_{10}H_8$	12442	(BERTHELOT, LOUGUININE),
Anthracen . . .	$C_{14}H_{10}$	16943	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Phenol	C_6H_6O	7325	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Phenoldampf . .	C_6H_6O	7688	(THOMSEN),
Resorcin . . .	$C_6H_6O_2$	6708	(STOHMANN),
Pyrogallol . . .	$C_6H_6O_3$	6390	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Benzoësäure . .	$C_7H_6O_2$	7717	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Salicylsäure . .	$C_7H_6O_3$	7295	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Phthalsäure . .	$C_8H_6O_4$	7716	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN).

102. Chlorverbindungen. Die Neutralisation von gasförmigem Phosgen mit Kalilauge ist nach THOMSEN (133) von folgender Wärmeentwicklung begleitet:

$$1052 = COCl_2 + 4KHO\,aq - K_2CO_3\,aq - 2KCl\,aq.$$

Da nun nach § 115:

$$261 = 2KHO\,aq + CO_2 + aq - K_2CO_3\,aq,$$

ferner nach § 95

$$970 = C + O_2 - CO_2$$

und nach § 114:

$$274 = 2KHO\,aq + 2HCl\,aq - 2KCl\,aq,$$

endlich nach § 77:

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O,$$

so folgt durch Subtraction der ersten Gleichung von der Summe der vier übrigen als Bildungswärme des Carbonylchlorids:

$$555 = C + O + Cl_2 - COCl_2.$$

103. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe. Die Verbrennung mit Sauerstoff und eventuell (bei Chloroform) Wasserstoff zu Kohlensäure, Wasser und Chlorwasserstoff, liefert nach THOMSEN folgende Wärmetönungen:

Methylchlorid . .	CH_3Cl	1648	
Aethylchlorid . .	C_2H_5Cl	3219	
Propylchlorid . .	C_3H_7Cl	4802	
Isobutylchlorid .	C_4H_9Cl	6379	
Methylenchlorid .	CH_2Cl_2	1068	(BERTHELOT, OGIER)
Aethylenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	2720	
Chloroform . . .	$CHCl_3$	1389	

104. Schwefelverbindungen. Die Verbrennungswärme des gasförmigen Schwefelkohlenstoffes beträgt nach THOMSEN (134):

$$2651 = CS_2 + 3O_2 - CO_2 - 2SO_2.$$

Hieraus und aus der Bildungswärme der Kohlensäure (§ 95)

$$970 = C + O_2 - CO_2$$

sowie der der schwefligen Säure (§ 82):

$$1422 = 2S + 2O_2 - 2SO_2,$$

ergiebt sich die Bildungswärme des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs:

$$-260 = C + 2S - CS_2.$$

Für flüssigen Schwefelkohlenstoff ist die Bildungswärme um den Betrag der Verdampfungswärme (64 K.) grösser, also — 196 K.

105. Bei der Verbrennung der gasförmigen Substanz zu schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser fand THOMSEN folgende Wärmetönungen:

Methylmercaptan	CH_4S	2988	Rhodanmethyl	CH_3NCS	3989
Aethylmercaptan	C_2H_6S	4556	Methylsenföl	CH_3NCS	3921
Methylsulfid	C_2H_6S	4573	Allylsenföl	C_3H_5NCS	6754
Aethylsulfid	$C_4H_{10}S$	7722	Thiophen	C_4H_4S	6106

106. Stickstoffverbindungen. Einige von THOMSEN gemessene Verbrennungswärmen, zu Stickstoff, Kohlensäure und Wasser, sind:

Cyan	C_2N_2	2596	Propylamin	C_3H_9N	5757	
Cyanwasserstoff	CHN	1586	Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	7254	
Acetonitril	C_2H_3N	3121	Amylamin	$C_5H_{13}N$	8906	
Propionitril	C_3H_5N	4714	Allylamin	C_3H_7N	5313	
Methylamin	CH_5N	2583	Pyridin	C_5H_5N	6751	
Dimethylamin	C_2H_7N	4205	Piperidin	$C_5H_{11}N$	8338	
Trimethylamin	C_3H_9N	5826	Anilin	C_6H_7N	8385	
Aethylamin	C_2H_7N	4157	Harnstoff	CH_4N_2O	1522	(STOHMANN
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	7345	Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$	3850	KLEBER und
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	10524	Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$	4632	LANGBEIN).

4. Kapitel. Wärmetönungen bei Reactionen zwischen Metallen und Metalloiden.

107. Lithium. Lithiummetall entwickelt bei der Zersetzung des Wassers nach THOMSEN (135) die Wärmemenge

$$491 = Li + aq - LiHO\,aq - H,$$

woraus sich leicht die Bildungswärme des Hydroxyds ergiebt.

Chlorlithium. Die Neutralisationswärme der Lithionlösung mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN:

$$138 = LiHO\,aq + HCl\,aq - LiCl\,aq.$$

Ebenso Bromlithium und Jodlithium.

Lithiumsulfat. Die Neutralisationswärme des Lithiumhydroxyds mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN:

$$313 = 2LiHO\,aq + H_2SO_4\,aq - Li_2SO_4\,aq.$$

108. Natrium. Natriummetall entwickelt bei der Zersetzung des Wassers nach THOMSEN (136) die Wärme:

$$434 = Na + aq - NaHO\,aq - H.$$

Chlornatrium. Die Neutralisationswärme der Natronlauge mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN (137) und BERTHELOT (138)

$$137 = NaHO\,aq + HCl\,aq - NaCl\,aq.$$

Unterchlorigsaures Natron. Die Lösung von Chlorgas in Natronlauge erfolgt nach THOMSEN (139) mit der Wärmeentwicklung:

$$246 = 2NaHO\,aq + Cl_2 - NaCl\,aq - NaClO\,aq.$$

Da nun:

$$274 = 2NaHO\,aq + 2HCl\,aq - 2NaCl\,aq$$

und nach § 77:

Digitized by Google

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O,$$

so folgt für die Zersetzung des unterchlorigsauren Natrons in Salzsäure und Sauerstoff die Wärmeentwicklung:

$$130 = NaClO\,aq - NaCl\,aq - O.$$

Chlorsaures Natron. Die Neutralisationswärme der Natronlauge mit Chlorsäure beträgt nach THOMSEN (140)

$$138 = NaHO\,aq + HClO_3\,aq - NaClO_3\,aq.$$

Ueberchlorsaures Natron. Die Neutralisationswärme mit Ueberchlorsäure beträgt nach BERTHELOT (141)

$$143 = NaHO\,aq + HClO_4\,aq - NaClO_4\,aq.$$

Bromnatrium. Neutralisationswärme mit Bromwässerstofflösung:

$$137 = NaHO\,aq + HBr\,aq - NaBr\,aq.$$

Ebenso verhält sich Jodwasserstoffsäure, während dagegen die Fluorwasserstoffsäure nach THOMSEN (142) die erheblich grössere Neutralisationswärme 163 besitzt.

109. Natriumsulfhydrat. Die Neutralisationswärme der Natronlauge mit Schwefelwasserstofflösung beträgt nach THOMSEN (143)

$$77 = NaHO\,aq + H_2S\,aq - NaHS\,aq.$$

Schwefelnatrium zersetzt sich in wässriger Lösung in Sulfhydrat und Hydroxyd, nach SABATIER (144) mit der Wärmeentwicklung:

$$150 = Na_2S + aq - NaHS\,aq - NaHO\,aq.$$

Da nun

$$77 = NaHO\,aq + H_2S\,aq - NaHS\,aq,$$

ferner nach § 81, für rhombischen Schwefel:

$$74 = S + H_2 + aq - H_2S\,aq,$$

endlich nach § 108:

$$868 = 2Na + aq - 2NaHO\,aq - H_2,$$

so ergiebt sich als Bildungswärme des festen Natriumsulfids:

$$869 = S + 2Na - Na_2S.$$

Schwefligsaures Natron. Die Neutralisationswärme mit schwefliger Säure beträgt nach THOMSEN (145)

$$290 = 2NaHO\,aq + SO_2\,aq - Na_2SO_3\,aq.$$

Ueberschüssige Säure vermehrt noch die entwickelte Wärme.

Unterschwefelsaures Natron. Die Neutralisationswärme mit Unterschwefelsäure beträgt nach THOMSEN (146)

$$271 = 2NaHO\,aq + H_2S_2O_6\,aq - Na_2S_2O_6\,aq.$$

Schwefelsaures Natron. Hierfür ist nach THOMSEN (147)

$$314 = 2NaHO\,aq + H_2SO_4\,aq - Na_2SO_4\,aq.$$

Saures schwefelsaures Natron. THOMSEN (147) fand für die Reaction von Schwefelsäure auf neutrales Natriumsulfat die Wärmetönung:

$$-18 = Na_2SO_4\,aq + H_2SO_4\,aq - 2NaHSO_4\,aq.$$

Daraus folgt durch Addition zur letzten Gleichung für die Bildung von saurem Sulfat aus Natron und Schwefelsäure:

$$148 = NaHO\,aq + H_2SO_4\,aq - NaHSO_4\,aq.$$

110. Salpetersaures Natron. Die Neutralisation mit Salpetersäure liefert:

$$137 = NaHO\,aq + HNO_3\,aq - NaNO_3\,aq.$$

Phosphorsaures Natron. Die Wärmetönungen bei der Entstehung der 3 Salze der Phosphorsäure sind nach THOMSEN (148)

Digitized by Google

$$148 = NaHO\,aq + H_3PO_4\,aq - NaH_2PO_4\,aq,$$
$$271 = 2NaHO\,aq + H_3PO_4\,aq - Na_2HPO_4\,aq,$$
$$340 = 3NaHO\,aq + H_3PO_4\,aq - Na_3PO_4\,aq.$$

Kohlensaures Natron. Gasförmige Kohlensäure löst sich in Natronlauge mit der Wärmeentwicklung nach THOMSEN (149)

$$261 = 2NaHO\,aq + CO_2 - Na_2CO_3\,aq.$$

Da nun die Lösungswärme der Kohlensäure in Wasser (§ 65) beträgt:

$$59 = CO_2 + aq - CO_2\,aq,$$

so folgt für die Neutralisation mit Kohlensäurelösung:

$$202 = 2\,NaHO\,aq + CO_2\,aq - Na_2CO_3\,aq.$$

Da nach § 109 die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure:

$$314 = 2NaHO\,aq + H_2SO_4\,aq - Na_2SO_4\,aq,$$

so ergiebt sich bei der Zersetzung von kohlensaurem Natron durch Schwefelsäure eine Wärmetönung von:

$$112 = Na_2CO_3\,aq + H_2SO_4\,aq - Na_2SO_4\,aq - CO_2\,aq.$$

Saures kohlensaures Natron. Die Neutralisation der Natronlauge mit doppeltkohlensaurem Natron erfolgt nach THOMSEN mit der Wärmeentwicklung:

$$92 = NaHO\,aq + NaHCO_3\,aq - Na_2CO_3\,aq.$$

Da nun

$$202 = 2\,NaHO\,aq + CO_2\,aq - Na_2CO_3\,aq,$$

so folgt für die Bildung von doppeltkohlensaurem Natron die Wärmetönung:

$$110 = NaHO\,aq + CO_2\,aq - NaHCO_3\,aq,$$

während BERTHELOT (150) durch direkte Messung 111 K. fand. Etwas abweichende Werthe erhielt MÜLLER (151).

111. Im Allgemeinen zeigen die Neutralisationswärmen der Natronlauge in verdünnter wässriger Lösung je nach der Natur der angewandten Säure ein sehr verschiedenes Verhalten, das besonders von THOMSEN (152) studirt worden ist. In erster Linie kommt es dabei darauf an, ob die Säure mit dem Natron nur ein einziges Salz zu bilden vermag, und ob sich dieses Salz in der verdünnten Lösung auch wirklich ausschliesslich bildet. Ist diese Bedingung erfüllt, wie bei vielen einbasischen Säuren, so wächst die entwickelte Wärme einfach proportional der zugesetzten Säuremenge, bis zur vollständigen Neutralisation, worauf dann jede weitere Wärmeentwicklung aufhört. Das Maximum der entwickelten Wärme stellt dann die Neutralisationswärme vor, die überdies bei den hierher gehörigen Säuren (darunter HCl, HBr, HJ, $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3, HNO_3, $HClO_4$) den nämlichen Werth aufweist, nämlich ca. 137 K. pro Aequivalent; nur $HClO_4$ liefert den etwas grösseren Werth 141. Doch giebt es auch einbasische Säuren, (wie HPO_3, HClO, HCN, HPO_2H_2, HFl), welche von diesem einfachen Verhalten in irgend einem Punkt abweichen. Die Erklärung hierfür ist wahrscheinlich in jedem Falle darin zu suchen, dass sich in der verdünnten Lösung ein chemischer Gleichgewichtszustand herausstellt, in welchem nicht nur das Natronsalz, sondern auch andere Stoffe in erheblicher Menge vorhanden sind.

112. Bei mehrbasischen Säuren lässt sich von vornherein erwarten, dass sich im Allgemeinen bei der Neutralisation nicht nur das neutrale, sondern gleichzeitig auch noch saure Salze bilden, so dass die Neutralisationswärme verwickeltere Gesetze befolgt. Doch giebt es trotzdem einzelne mehrbasische Säuren (H_2PtCl_6, H_2S), deren Neutralisationswärme den Charakter der einbasischen Säuren zeigt, so dass man daraus auf das entschiedene Vorherrschen eines einzigen Salzes (bei der Platinchlorwasserstoffsäure des neutralen, beim Schwefelwasserstoff des sauren

Digitized by Google

Salzes) in der Lösung schliessen muss. Im Uebrigen wird bei zweibasischen Säuren die Neutralisationswärme von der Art des Auftretens des sauren Salzes abhängig sein. So bildet sich bei der Neutralisation von Natron durch zugesetzte Schwefelsäure zunächst vorwiegend das neutrale Salz, bis zur vollständigen Neutralisation der Lösung; hierauf, bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure, wird das neutrale Sulfat zum Theil wieder zersetzt und bildet mit der Säure saures Salz. Dieser Vorgang ist mit Wärmeabsorption verbunden und erreicht niemals ein vollständiges Ende, da es sich hier um ein reciprokes Gleichgewicht handelt, in welchem alle betheiligten Stoffe: H_2SO_4, Na_2SO_4, $NaHSO_4$ in endlichen Mengen zugegen sind. Eine vollständige Behandlung dieses Problems ist erst möglich auf Grundlage der elektrolytischen Dissociationstheorie (§ 184). Aehnlich wie H_2SO_4 verhält sich H_2SeO_4, auch H_2CrO_4, H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2PO_3H, nur dass bei den letztgenannten Säuren die Umwandlung des neutralen Salzes in saures Salz nicht mit Wärmeabsorption, sondern mit Wärmeentwicklung verbunden ist.

113. Im Gegensatz zu den bisher genannten zweibasischen Säuren zeigen andere zweibasische Säuren, die sogen. schwachen Säuren, wenn sie zu Natronlauge zugesetzt werden, ein anderes Verhalten. Bei ihnen bildet sich nicht zuerst vorwiegend das neutrale Salz, sondern gleich von vornherein beträchtliche Mengen des sauren Salzes, so dass von Anfang an die Wärmetönung durchaus nicht proportional der Menge der angewandten Säure wächst und eine vollständige Neutralisation der Basis, also ein Abbrechen der Wärmeentwicklung überhaupt niemals erzielt wird. Hierher gehört CO_2, das sich noch am meisten den stärkeren Säuren nähert; daran schliessen sich B_2O_3, As_2O_3, endlich SiO_2, bei welcher Säure die Wärmeentwicklung am gleichmässigsten mit der Menge der Säure wächst, ohne an irgend einem bestimmten Punkte eine merkliche Unstetigkeit zu erfahren. Noch complicirter gestalten sich die Verhältnisse bei der Neutralisation durch drei- und mehrbasische Säuren, wie H_3PO_4, H_3AsO_4, $H_4P_2O_7$, H_5JO_6, weil hier in der Lösung ausser dem neutralen Salz die verschiedenen sauren Salze auftreten werden, die sich aus dem neutralen Salz unter Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption bilden können. So hat THOMSEN bei der Neutralisation von Natron durch wachsende Mengen Phosphorsäure zuerst eine Wärmeentwicklung, bis zu 3 Aequivalenten H_3PO_4 auf 3 Aequivalente Natron, hierauf eine Wärmeabsorption um mehrere K beobachtet. Dies ist durch Versuche von BERTHELOT und LOUGUININE (153) bestätigt worden.

114. Kalium. Kaliummetall entwickelt bei der Zersetzung des Wassers nach THOMSEN (154) die Wärme

$$481 = K + aq - KHO\,aq - H.$$

Chlorkalium. Die Neutralisationswärme der Kalilauge mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN (155) und BERTHELOT (156)

$$137 = KHO\,aq + HCl\,aq - KCl\,aq.$$

Unterchlorigsaures Kali. Die Lösung von Chlorgas in Kalilauge erfolgt nach BERTHELOT (157) mit der Wärmeentwicklung:

$$254 = 2KHO\,aq + Cl_2 - KCl\,aq - KClO\,aq.$$

Da nun

$$274 = 2KHO\,aq + 2HCl\,aq - 2KCl\,aq$$

und nach § 77

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O,$$

Digitized by Google

so folgt für die Zersetzung von unterchlorigsaurem Kali in Chlorkalium und Sauerstoff die Wärmeentwicklung:

$$122 = KClO\,aq - KCl\,aq - O.$$

Chlorsaures Kali. THOMSEN (158) fand für die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von festem chlorsaurem Kali ein festes Chlorkali und Sauerstoff:

$$97 = KClO_3 - KCl - O_3.$$

Ueberchlorsaures Kali. Nach BERTHELOT (159) ist die Neutralisationswärme der Kalilauge mit Ueberchlorsäure:

$$143 = KHO\,aq + HClO_4\,aq - KClO_4\,aq.$$

Bromkalium. Die Neutralisationswärme mit Bromwasserstofflösung ist:

$$137 = KHO\,aq + HBr\,aq - KBr\,aq.$$

Ebenso Jodwasserstoff, während dagegen Fluorwasserstoffsäure nach GUNTZ (160) die Neutralisationswärme 161 liefert.

115. Schwefligsaures Kali. Die Bildungswärme der beiden Salze aus Kalilauge und schwefliger Säure betragen nach BERTHELOT (161)

$$318 = 2KHO\,aq + SO_2\,aq - K_2SO_3\,aq$$
$$166 = KHO\,aq + SO_2\,aq - KHSO_3\,aq.$$

Schwefelsaures Kali. Die beiden Salze entstehen aus Kalilauge und Schwefelsäure nach THOMSEN (162) mit der Wärmeentwicklung:

$$313 = 2KHO\,aq + SO_3\,aq - K_2SO_4\,aq$$
$$148 = KHO\,aq + SO_3\,aq - KHSO_4\,aq.$$

Salpetersaures Kali. Die Neutralisationswärme mit Salpetersäure beträgt nach THOMSEN (163)

$$138 = KHO\,aq + HNO_3\,aq - KNO_3\,aq.$$

Kohlensaures Kali. Nach BERTHELOT (164) ist für die beiden Salze:

$$202 = 2KHO\,aq + CO_2\,aq - K_2CO_3\,aq$$
$$110 = KHO\,aq + CO_2\,aq - KHCO_3 aq.$$

Da ferner nach § 65 die Lösungswärme der Kohlensäure

$$59 = CO_2 + aq - CO_2\,aq,$$

so folgt für die Bildung der beiden Carbonate aus gasförmiger Kohlensäure

$$261 = 2KHO\,aq + CO_2 - K_2CO_3\,aq$$
$$169 = KHO\,aq + CO_2 - KHCO_3\,aq.$$

116. Ammonium. Die Neutralisationswärme von Ammoniaklösung mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN (165)

$$123 = NH_3\,aq + HCl\,aq - NH_4Cl\,aq,$$

woraus sich mittelst der früheren Daten die Bildungswärme von Chlorammonium ergiebt.

Ueberchlorsaures Ammoniak. Die Neutralisation mit Ueberchlorsäure erfolgt nach BERTHELOT (166) mit der Wärmetönung:

$$129 = NH_3\,aq + HClO_4\,aq - NH_4ClO_4\,aq.$$

Schwefelammonium. Die Neutralisation mit Schwefelwasserstoff ergiebt nach THOMSEN (167)

$$62 = NH_3\,aq + H_2S\,aq - NH_5S\,aq.$$

Ammoniumsulfat. Die Neutralisationswärme des Ammoniaks mit Schwefelsäure beträgt:

$$282 = 2NH_3\,aq + H_2SO_4\,aq - (NH_4)_2SO_4\,aq.$$

Ammoniumnitrat. Die Neutralisation mit Salpetersäure ergiebt nach THOMSEN

$$123 = NH_3\,aq + HNO_3\,aq - NH_4NO_3\,aq.$$

Digitized by Google

Ammoniumnitrit. Mit salpetriger Säure ergiebt sich nach BERTHELOT:

$$91 = NH_3\,aq + HNO_2\,aq - NH_4NO_2\,aq.$$

117. **Barium.** THOMSEN (168) beobachtete bei der Auflösung von festem Bariumoxyd in verdünnter Salzsäure die Wärmetönung:

$$623 = BaO + 2HCl\,aq - BaCl_2\,aq,$$

ferner bei der Neutralisation von Barytwasser:

$$278 = Ba(HO)_2\,aq + 2HCl\,aq - BaCl_2\,aq,$$

woraus sich die Lösungswärme des Bariumoxyds in Wasser ergiebt:

$$345 = BaO + aq - Ba(HO)_2\,aq.$$

Die Neutralisationswärme des Barytwassers mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff sind gleich der mit Salzsäure, die mit Fluorwasserstoff nach PETERSEN (169) für 1 Aequivalent HFl 161 K. Mit Schwefelwasserstoff bildet sich nur das Sulfhydrat, und zwar nach THOMSEN (170) mit der Wärmeentwicklung:

$$158 = Ba(HO)_2\,aq + 2H_2S\,aq - Ba(HS)_2\,aq.$$

Bariumsulfat. Die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN (171)

$$369 = Ba(HO)_2\,aq + SO_3\,aq - BaSO_4 - aq.$$

Bariumnitrat. THOMSEN (171) fand:

$$283 = Ba(HO)_2\,aq + 2HNO_3\,aq - Ba(NO_3)_2\,aq.$$

Daher erfolgt die Zersetzung des Sulfats durch Salpetersäure unter Wärmebindung:

$$-86 = BaSO_4 + 2HNO_3\,aq - Ba(NO_3)_2\,aq - SO_3\,aq.$$

Bariumcarbonat. Nach THOMSEN (172) ist die Wärmeentwicklung bei der Auflösung von Kohlensäure in Barytwasser:

$$277 = Ba(HO)_2\,aq + CO_2 - BaCO_3 - aq$$

oder, da nach § 65:

$$59 = CO_2 + aq - CO_2\,aq,$$

$$218 = Ba(HO)_2\,aq + CO_2\,aq - BaCO_3 - aq.$$

118. **Strontium.** Metallisches Strontium löst sich in Salzsäure nach THOMSEN (173) mit einer Wärmeentwicklung von:

$$1171 = Sr + 2HCl\,aq - SrCl_2\,aq - H_2,$$

während die Neutralisationswärme (174) des Strontiumoxyds beträgt:

$$570 = SrO + 2HCl\,aq - SrCl_2\,aq,$$

und die des gelösten Hydroxyds:

$$276 = Sr(HO)_2\,aq + 2HCl\,aq - SrCl_2\,aq.$$

Daraus die Lösungswärme des Oxyds in Wasser:

$$294 = SrO + aq - Sr(HO)_2\,aq.$$

119. **Calcium.** Metallisches Calcium entwickelt nach THOMSEN (175) bei der Auflösung in Salzsäure die Wärmemenge:

$$1086 = Ca + 2HCl\,aq - CaCl_2\,aq - H_2.$$

Dagegen Calciumoxyd (176):

$$460 = CaO + 2HCl\,aq - CaCl_2\,aq,$$

und Calciumhydroxyd:

$$305 = Ca(HO)_2 + 2HCl\,aq - CaCl_2\,aq.$$

Die Neutralisationswärmen für Bromcalcium und Jodcalcium gleichen der für Chlorcalcium.

Calciumcarbonat. Bei der Versetzung einer Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Natron und Fällung von kohlensaurem Kalk (Kalkspath) erhielt THOMSEN (177) die Wärmetönung:

Digitized by Google

$$-21 = CaCl_2\ aq + Na_2CO_3\ aq - 2NaCl\ aq - CaCO_3.$$

Da nun die Neutralisationswärme des Calciumoxyds:

$$460 = CaO + 2HCl\ aq - CaCl_2\ aq,$$

ferner die Neutralisationswärme der Salzsäure (§ 108):

$$274 = 2NaHO\ aq + 2HCl\ aq - 2NaCl\ aq,$$

endlich die Neutralisationswärme der Kohlensäure (§ 110)

$$261 = 2NaHO\ aq + CO_2 - Na_2CO_3\ aq,$$

so folgt für die Bildungswärme von Kalkspath aus Calciumoxyd und gasförmiger Kohlensäure:

$$426 = CaO + CO_2 - CaCO_3.$$

Kalkspath löst sich nach Favre und Silbermann (178) in Salzsäure mit geringerer Wärmeentwicklung als rhombischer Aragonit, weshalb der Uebergang aus der letzten Modifikation in die erstere mit Wärmeentwicklung verbunden ist.

120. Magnesium. Die Auflösung von metallischem Magnesium in Chlorwasserstoffsäure erfolgt nach Thomsen (179) mit der Wärmetönung:

$$1083 = Mg + 2HCl\ aq - MgCl_2\ aq - H_2.$$

Magnesiumchlorid. Magnesiumsulfat. Thomsen (180) fällte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia mit Barytwasser und mit Chlorbaryum, und fand die Wärmetönungen:

$$58 = MgSO_4\ aq + Ba(HO)_2\ aq - Mg(HO)_2 - BaSO_4 - aq,$$
$$56 = MgSO_4\ aq + BaCl_2\ aq - MgCl_2\ aq - BaSO_4.$$

Da nun die Neutralisationswärme des Baryumhydroxyds (§ 117)

$$278 = Ba(HO)_2\ aq + 2HCl\ aq - BaCl_2\ aq,$$

so folgt für die Neutralisationswärme des Magnesiumhydroxyds mit Salzsäure:

$$276 = Mg(HO)_2 + 2HCl\ aq - MgCl_2\ aq.$$

Da ferner die Neutralisationswärme für Baryumsulfat (§ 117)

$$369 = Ba(HO)_2\ aq + SO_3\ aq - BaSO_4 - aq,$$

so folgt für Magnesiumsulfat:

$$311 = Mg(HO)_2 + SO_3\ aq - MgSO_4\ aq.$$

Magnesiumnitrat. Thomsen (181) versetzte Magnesiumsulfat mit Baryumnitrat und erhielt die Wärmetönung:

$$49 = MgSO_4\ aq + Ba(NO_3)_2\ aq - Mg(NO_3)_2\ aq - BaSO_4.$$

Da nun bei der Zersetzung von Baryumsulfat durch Salpetersäure nach § 117 die Wärmetönung eintritt:

$$-86 = BaSO_4 + 2HNO_3\ aq - Ba(NO_3)_2\ aq - SO_3\ aq,$$

so ergiebt sich durch Addition der drei letzten Gleichungen die Neutralisationswärme für salpetersaure Magnesia:

$$274 = Mg(HO)_2 + 2HNO_3\ aq - Mg(NO_3)_2\ aq.$$

121. Aluminium. Bei der Auflösung von metallischem Aluminium in Salzsäure wird nach Thomsen (182) die Wärme frei:

$$1199 = Al + 3HCl\ aq - AlCl_3\ aq - 3H.$$

Aluminiumhydroxyd. Die Neutralisationswärme mit Salzsäure beträgt nach Thomsen:

$$281 = Al(HO)_3 + 3HCl\ aq - AlCl_3\ aq.$$

Die mit Schwefelsäure:

$$316 = Al(HO)_3 + \tfrac{3}{2}SO_3\ aq - \tfrac{1}{2}Al_2S_3O_{12}\ aq.$$

122. Chrom. Thomsen (183) fand als Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von schwefelsaurem Chromoxyd durch Kalilauge:

Digitized by Google

$$445 = Cr_2(SO_4)_3 \text{ aq} + 6KHO \text{ aq} - 3K_2SO_4 \text{ aq} - 2Cr(HO)_3,$$

oder, da nach § 115

$$939 = 6KHO \text{ aq} + 3SO_3 \text{ aq} - 3K_2SO_4 \text{ aq},$$

die Neutralisationswärme des Chromoxyds mit Schwefelsäure:

$$494 = 2Cr(HO)_3 + 3SO_3 \text{ aq} - Cr_2(SO_4)_3 \text{ aq}.$$

Ferner erhielt THOMSEN für die Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoff:

$$206 = Cr(HO)_3 + 3HCl \text{ aq} - CrCl_3 \text{ aq}.$$

Chromsäure. Die Neutralisationswärme mit Natronlauge beträgt nach THOMSEN für das neutrale Salz:

$$247 = H_2CrO_4 \text{ aq} + 2NaHO \text{ aq} - Na_2CrO_4 \text{ aq},$$

für das saure Salz:

$$132 = H_2CrO_4 \text{ aq} + NaHO \text{ aq} - NaHCrO_4 \text{ aq}.$$

123. **Mangan.** Die Einwirkung von Salzsäure auf metallisches Mangan erfolgt nach THOMSEN (184) mit der Wärmetönung:

$$494 = Mn + 2HCl \text{ aq} - MnCl_2 \text{ aq} - H_2.$$

Die Neutralisationswärme des Manganhydroxyds beträgt:

$$230 = Mn(HO)_2 + 2HCl \text{ aq} - MnCl_2 \text{ aq},$$

also, da:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

die Bildungswärme des Hydroxyds aus Mangan, Sauerstoff und Wasser:

$$948 = Mn + O + H_2O - Mn(HO)_2.$$

Manganosulfat. Die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure beträgt:

$$266 = Mn(HO)_2 + H_2SO_4 \text{ aq} - MnSO_4 \text{ aq}.$$

Manganonitrat. Die Neutralisation mit Salpetersäure ergiebt:

$$230 = Mn(HO)_2 + 2HNO_3 \text{ aq} - Mn(NO_3)_2 \text{ aq}.$$

Manganocarbonat. Beim Fällen von kohlensaurem Manganoxydul aus einer Lösung von Manganosulfat mittelst kohlensaurem Natron findet nach THOMSEN eine Abkühlung statt, nämlich:

$$-20 = MnSO_4 \text{ aq} + Na_2CO_3 \text{ aq} - MnCO_3 - Na_2SO_4 \text{ aq}.$$

Da nun

$$266 = Mn(HO)_2 + H_2SO_4 \text{ aq} - MnSO_4 \text{ aq}$$

und nach § 110:

$$112 = Na_2CO_3 \text{ aq} + H_2SO_4 \text{ aq} - Na_2SO_4 \text{ aq} - CO_2 \text{ aq},$$

so ergiebt sich als Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von Manganhydroxyd mit gelöster Kohlensäure:

$$134 = Mn(HO)_2 + CO_2 \text{ aq} - MnCO_3 - \text{aq}.$$

Uebermangansaures Kali. Für die Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung erhielt THOMSEN (185) die Wärmetönung:

$$1747 = 2KMnO_4 \text{ aq} + 5H_2O_2 \text{ aq} + 6HCl \text{ aq} - 2KCl \text{ aq} - 2MnCl_2 \text{ aq} - 5O_2.$$

Da nun nach § 76:

$$1155 = 5H_2O_2 \text{ aq} - 5O - \text{aq},$$

so folgt für die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von Kaliumpermanganat durch Salzsäure:

$$592 = 2KMnO_4 \text{ aq} + 6HCl \text{ aq} - 2KCl \text{ aq} - 2MnCl_2 \text{ aq} - 5O.$$

124. **Eisen.** Bei der Zersetzung von metallischem Eisen mit Chlorwasserstofflösung erhielt THOMSEN die Wärmetönung:

$$213 = Fe + 2HCl \text{ aq} - FeCl_2 \text{ aq} - H_2.$$

Die Neutralisationswärme des Eisenoxydulhydrats beträgt:

$$214 = Fe(HO)_2 + 2HCl \text{ aq} - FeCl_2 \text{ aq},$$

also, da

Digitized by Google

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

die Bildungswärme des Ferrohydroxyds:

$$683 = Fe + O + H_2O - Fe(HO)_2.$$

Bei der Behandlung von Eisenchlorür in salzsaurer Lösung mit unterchloriger Säure erhielt THOMSEN (186) die Wärmeentwicklung:

$$550 = 2\,FeCl_2\,aq + HCl\,aq + HClO\,aq - 2FeCl_3\,aq.$$

Da nun nach § 77:

$$93 = HClO\,aq - HCl\,aq - O,$$

so folgt für die Ueberführung von Eisenchlorür durch Salzsäure und Sauerstoff in Eisenchlorid:

$$457 = 2FeCl_2\,aq + 2HCl\,aq + O - 2FeCl_3\,aq,$$

und da nach § 77:

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O,$$

so beträgt die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Eisenchlorid aus Chlorür und Chlorgas:

$$559 = 2FeCl_2\,aq + Cl_2 - 2FeCl_3\,aq.$$

Der direkte Versuch ergab 555 K.

Für Ferrihydroxyd beträgt die Neutralisationswärme mit Salzsäure nach THOMSEN (187):

$$334 = 2Fe(HO)_3 + 6HCl\,aq - 2FeCl_3\,aq,$$

mit Schwefelsäure:

$$339 = 2Fe(HO)_3 + 3H_2SO_4\,aq - Fe_2(SO_4)_3\,aq,$$

mit Salpetersäure:

$$340 = 2Fe(HO)_3 + 6HNO_3\,aq - 2Fe(NO_3)_3\,aq.$$

125. **Zink.** Die Lösung von Zink in Salzsäure erfolgt nach THOMSEN (188) mit der Wärmetönung:

$$342 = Zn + 2HCl\,aq - ZnCl_2\,aq - H_2.$$

Die Neutralisationswärme des Hydroxyds mit Salzsäure beträgt:

$$199 = Zn(HO)_2 + 2HCl\,aq - ZnCl_2\,aq,$$

mit Bromwasserstoff:

$$201 = Zn(HO)_2 + 2HBr\,aq - ZnBr_2\,aq,$$

mit Jodwasserstoff:

$$201 = Zn(HO)_2 + 2HJ\,aq - ZnJ_2\,aq,$$

mit Schwefelsäure:

$$234 = Zn(HO)_2 + H_2SO_4\,aq - ZnSO_4\,aq,$$

mit Salpetersäure:

$$199 = Zn(HO)_2 + 2HNO_3\,aq - Zn(NO_3)_2\,aq,$$

mit Essigsäure:

$$180 = Zn(HO) + 2C_2H_4O_2\,aq - Zn(C_2H_3O_2)_2\,aq.$$

126. **Kupfer.** Nach THOMSEN (189) ist die Wärmeentwicklung bei der Fällung von metallischem Kupfer aus Kupfersulfatlösung mittelst Eisen:

$$372 = CuSO_4\,aq + Fe - FeSO_4\,aq - Cu,$$

ferner die Neutralisationswärme des Kupferoxyds mit Salzsäure:

$$153 = CuO + 2HCl\,aq - CuCl_2\,aq,$$

mit Schwefelsäure:

$$184 = CuO + H_2SO_4\,aq - CuSO_4\,aq,$$

mit Salpetersäure:

$$149 = CuO + 2HNO_3\,aq - Cu(NO_3)_2\,aq.$$

Die Neutralisation von Kupferoxydul durch Schwefelsäure giebt nach THOMSEN die Wärmeentwicklung:

$$152 = Cu_2O + H_2SO_4\,aq - CuSO_4\,aq - Cu.$$

Digitized by Google

Die mit Salzsäure (190):

$$147 = Cu_2O + 2HCl\,aq - 2CuCl - aq.$$

BERTHELOT (191) erhielt beträchtlich abweichende Werthe.

127. Quecksilber. Die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls beträgt nach THOMSEN (192) und NERNST (193):

$$222 = 2Hg + O - Hg_2O.$$

Die Neutralisationswärme des Oxyduls mit Salpetersäure:

$$58 = Hg_2O + 2HNO_3\,aq - 2HgNO_3\,aq.$$

Die Bildungswärme des festen Quecksilberchlorürs:

$$313 = Hg + Cl - HgCl.$$

Die des Bromürs (aus flüssigem Brom):

$$245 = Hg + Br - HgBr.$$

Die des Jodürs (aus festem Jod):

$$142 = Hg + J - HgJ.$$

Dagegen die Bildungswärme des Quecksilberoxyds:

$$207 = Hg + O - HgO.$$

Die des Chlorids:

$$532 = Hg + Cl_2 - HgCl_2.$$

Die des festen Bromids (aus flüssigem Brom):

$$405 = Hg + 2Br - HgBr_2.$$

Die des Jodids (mit festem Jod):

$$243 = Hg + 2J - HgJ_2.$$

Die des Sulfids nach THOMSEN (194):

$$149 = Hg + S - HgS.$$

Ueber die Wärmetönungen bei der Amalgambildung hat namentlich BERTHELOT (195) ausführliche Untersuchungen angestellt.

128. Silber. THOMSEN fand für die Neutralisationswärme des Oxyds mit Salpetersäure:

$$109 = Ag_2O + 2HNO^3\,aq - 2AgNO_3\,aq.$$

Ferner bei der Zersetzung von Silbernitrat durch Kupfer die Wärmeentwicklung:

$$356 = 2AgNO_3\,aq + Cu - Cu(NO_3)_2\,aq - 2Ag,$$

bei der Zersetzung durch Salzsäure:

$$158 = AgNO_3\,aq + HCl\,aq - HNO_3\,aq - AgCl.$$

Durch Bromkalium:

$$201 = AgNO_3\,aq + KBr\,aq - KNO_3\,aq - AgBr.$$

Durch Jodkalium:

$$264 = AgNO_3\,aq + KJ\,aq - KNO_3\,aq - AgJ.$$

BERTHELOT (196) fand etwas abweichende Werthe.

Die Neutralisationswärme des Silberoxyds mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN:

$$145 = Ag_2O + H_2SO_4\,aq - Ag_2SO_4\,aq.$$

129. Blei. Die Neutralisationswärme von Bleioxyd mit Essigsäure beträgt nach THOMSEN:

$$155 = PbO + 2C_2H_4O_2\,aq - Pb(C_2H_3O_2)_2\,aq.$$

Durch Fällung von Bleiacetat mit Zink erhielt THOMSEN (197) die Wärmetönung:

$$350 = Pb(C_2H_3O_2)_2\,aq + Zn - Zn(C_2H_3O_2)_2\,aq - Pb,$$

ferner durch Zersetzung von Bleinitrat mit Chlorkalium:

$$45 = Pb(NO_3)_2\,aq + 2KCl\,aq - PbCl_2 - 2KNO_3\,aq.$$

Digitized by Google

Die Fällung von Bleinitrat mit Schwefelwasserstoffwasser ergiebt nach BERTHELOT (198):

$$113 = Pb(NO_3)_2\,aq + H_2S\,aq - PbS - 2HNO_3\,aq.$$

Die Neutralisationswärme des Bleioxyds mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN:

$$234 = PbO + H_2SO_4\,aq - PbSO_4 - aq.$$

Die mit Salpetersäure:

$$178 = PbO + 2HNO_3\,aq - Pb(NO_3)_2\,aq.$$

130. Platin. THOMSEN (199) fand für die Entstehung von krystallisirtem Natriumplatinchlorid aus Platin, Chlornatrium, Chlorgas und dem Krystallwasser die Wärmeentwicklung:

$$929 = Pt + 2NaCl + 2Cl_2 + 6H_2O - Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O.$$

Die Lösungswärme des Salzes beträgt:

$$-106 = Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O + aq - Na_2PtCl_6\,aq.$$

Die Neutralisationswärme:

$$272 = H_2PtCl_6\,aq + 2NaHO\,aq - Na_2PtCl_6\,aq.$$

Für die Bildungswärme des festen Platinoxydulhydrats fand THOMSEN:

$$179 = Pt + O + H_2O - PtH_2O_2.$$

IV. Abschnitt.

Beziehungen zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie.

1. Capitel. Formulirung und Beweis des Princips.

131. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie bestimmt die Richtung eines eintretenden Processes, — eine Frage, die von dem ersten Hauptsatz garnicht berührt wird. Z. B. die Gleichung des ersten Hauptsatzes (§ 74)

$$684 = H_2 + O - H_2O$$

sagt nur aus, dass, wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff bei constantem Druck zu flüssigem Wasser verbinden, die Herstellung der anfänglichen Temperatur eine Wärmeabgabe von 684 K. an die Umgebung erfordert, und umgekehrt, dass diese Wärme gebunden wird, wenn das Wasser sich in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt; sie ertheilt aber keinen Aufschluss darüber, ob sich Knallgas wirklich zu Wasser verbindet, oder ob sich Wasser in Knallgas zersetzt, oder ob der Process überhaupt in irgend einer Richtung direkt vor sich gehen kann. Der zweite Hauptsatz dagegen besagt, dass der Process nur in einer der beiden genannten Richtungen vollzogen werden kann, falls keine anderweitigen bleibenden Zustandsänderungen in der Natur eintreten sollen. (Wenn anderweitige Veränderungen zugelassen werden, kann offenbar der Process in beiden Richtungen ausgeführt werden, da man sowohl Wasser durch die verschiedensten Mittel zersetzen, als auch Wasserstoff auf verschiedenen Wegen oxydiren kann.) Dagegen lässt der zweite Hauptsatz noch die Frage offen, ob der Process in der einen von ihm als möglich angegebenen Richtung auch wirklich von selber eintritt, oder ob es dazu etwa noch einer besonderen geeigneten auslösenden Wirkung (z. B. Funke) bedarf, ebenso wie er auch garnichts über den zeitlichen Verlauf des Processes lehrt.

132. Die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes erheischt mithin als Vorbedingung, dass sich die in der Natur stattfindenden Processe nur in einer Richtung ausführen lassen, dass es also unmöglich ist, einen einmal vollzogenen Process in allen seinen Theilen rückgängig zu machen (denn wäre dies möglich, so wäre der Process in beiden Richtungen ausführbar). Die Entscheidung dieser

Digitized by Google

Frage kann nur durch die Erfahrung geliefert werden; doch lässt sich beweisen, dass, wenn man nur eine einzige Art von Processen kennt, die sich nicht vollständig rückgängig machen lassen, eine unendlich grosse Anzahl anderer daraus abgeleitet werden kann. So hat CLAUSIUS bei seiner Begründung des zweiten Hauptsatzes den einen Satz an die Spitze gestellt, dass der Process der Wärmeleitung sich nicht vollständig rückgängig machen lässt. Ebenso könnte man auch den Process der Reibung, oder der Diffusion, oder den der Ausdehnung ohne äussere Arbeitsleistung zum Ausgangspunkt nehmen.

133. Ein Process, der sich nicht vollständig rückgängig machen lässt, heisst irreversibel. Damit ein Process irreversibel ist, genügt es also nicht, dass er sich nicht direkt umkehren lässt — das ist auch bei vielen mechanischen Processen der Fall, die nicht irreversibel sind (vergl. § 134) — sondern dass es überhaupt auf keinerlei Weise, auch nicht durch Anwendung von beliebigen Maschinen, auch nicht mittelst Verwandlung von Arbeit in Wärme oder umgekehrt, möglich ist, den Anfangszustand wiederherzustellen, ohne dass anderweitige Veränderungen zurückbleiben.

134. Während die in der Natur stattfindenden Processe nach dem zweiten Hauptsatz sämmtlich irreversibel sind, kann man gewisse ideale Processe ersinnen, die sich vollständig rückgängig machen lassen und daher als reversibel bezeichnet werden. Dahin gehört die Ausdehnung eines Gases unter Ueberwindung eines Druckes, der dem Druck des Gases gleich ist, der Uebergang von Wärme aus einem Körper in einen andern von gleicher Temperatur, das Auskrystallisiren eines Stoffes aus gesättigter Lösung u. s. w. Damit ein Process reversibel ist, braucht er aber nicht direkt umkehrbar zu sein; es genügt, wenn man ihn überhaupt auf irgend eine Weise vollständig rückgängig machen kann. So ist z. B. die Schwingung eines Pendels, einer elastischen Feder, sowie jeder streng periodische Process reversibel, weil nach Ablauf einer Periode der Anfangszustand vollständig wiederhergestellt ist. Die reversiblen Processe spielen sowohl bei dem Beweise, als auch bei den Anwendungen des zweiten Hauptsatzes eine wichtige Rolle.

135. Da die Entscheidung darüber, ob ein bestimmter Process irreversibel oder reversibel ist, nur davon abhängt, ob er sich auf irgend eine Weise vollständig rückgängig machen lässt oder nicht, so kommt es dabei lediglich auf die Beschaffenheit des Anfangszustandes und die des Endzustandes an, nicht aber auf den sonstigen Verlauf des Processes, und zwar muss offenbar bei irreversiblen Processen der Endzustand durch eine gewisse Eigenschaft vor dem Anfangszustand ausgezeichnet sein, während bei reversiblen Processen diese beiden Zustände in gewisser Weise gleichwerthig sind. Der zweite Hauptsatz lehrt diese charakteristische Eigenschaft der beiden Zustände kennen, er lehrt also auch, falls die beiden Zustände gegeben sind, von vornherein bestimmen, ob in der Natur ein Uebergang vom ersten zum zweiten oder vom zweiten zum ersten Zustand möglich ist. Dazu müssen aber die beiden Zustände vollkommen genau charakterisirt werden, insbesondere müssen ausser der chemischen Beschaffenheit der in Frage kommenden Körper in beiden Zuständen auch ihre physikalischen Bedingungen: Aggregatzustand, Temperatur, Druck bekannt sein, ebenso wie das bei der Aufstellung des Energieprincips der Fall ist.

136. Das Problem, dessen Lösung der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie enthält, ist in gewisser Weise demjenigen ähnlich, welches BERTHELOT durch sein »Princip des Arbeitsmaximums« zu lösen suchte; denn in beiden Fällen

Digitized by Google

handelt es sich um die Auffindung des Kennzeichens, welches die Richtung der in der Natur eintretenden Aenderungen bestimmt. Doch sind auch gewisse Unterschiede vorhanden. Erstlich richtet BERTHELOT sein Augenmerk lediglich auf die chemische Energie, er lässt es also zu, dass andere, sogenante fremde Energieen, störend eingreifen und die aus dem Princip an sich fliessenden Folgerungen modificiren und sogar ins Gegentheil verkehren können. Diese fremden Energieen, deren Einfluss übrigens bei BERTHELOT garnicht quantitativ bestimmbar ist, kommen im zweiten Hauptsatz nicht vor; derselbe umfasst überhaupt alle Einflüsse, die möglicherweise zur Geltung kommen können; eine einzige Ausnahme würde den Satz im Ganzen hinfällig machen. Ein zweiter wichtiger Unterschied ist der, dass BERTHELOT, zwar nicht bei der Formulirung, wohl aber bei den Anwendungen seines Princips auf einen endlichen Process, sich nicht auf die Betrachtung des Anfangs- und des Endzustandes beschränkt, sondern sehr häufig auch die Zwischenzustände mit heranzieht, so dass sein Princip in diesen Fällen garnicht direkt für endliche, sondern, was einen sehr wesentlichen Unterschied bedingt, nur für jeden einzelnen der unendlich kleinen aufeinanderfolgenden Zustandsänderungen Gültigkeit besitzen soll. Diese Beschränkung ist beim zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie nicht vorhanden.

137. Im Folgenden werden die Hauptformen, die dem zweiten Hauptsatz von verschiedenen Autoren gegeben worden sind, dargestellt werden. Vorausgeschickt ist ein möglichst kurzer und umfassender Beweis, soweit er sich bei beschränktem Raum in grossen Zügen angeben lässt. Er erstreckt sich zunächst auf vollkommene Gase. Wenn ein vollkommenes Gas unendlich langsam sein Volumen V ändert, so dass in jedem Augenblick mechanisches und thermisches Gleichgewicht herrscht, so ist nach dem ersten Hauptsatz (§ 51), da die Energie des Gases $U = C_v T$ (§ 55), die in einem Zeitelement von Aussen zugeführte Wärme:

$$dQ = C_v dT + \frac{p\,dV}{A}$$

oder, da

$$p = \frac{RT}{V} \text{ (§ 8)},$$

$$dQ = C_v dT + \frac{RT\,dV}{AV}.$$

138. Wenn die Zustandsänderung adiabatisch erfolgt, so ist $dQ = 0$, und durch Integration der letzten Gleichung ergiebt sich, dass die Function:

$$C_v \log T + \frac{R}{A} \log V$$

constant bleibt. Nennen wir also die Grösse

$$S = C_v \log T + \frac{R}{A} \log V + const.$$

die Entropie des Gases (definirt bis auf eine von der Natur des Gases abhängige additive Constante, die durch Festsetzung eines Nullzustandes nach Willkür fixirt werden kann) so bleibt die Entropie bei der beschriebenen adiabatischen Zustandsänderung des Gases constant.

139. Bei Wärmezufuhr ändert sich die Entropie eines Gases, und zwar in dem § 137 betrachteten Falle um:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Digitized by Google

Sie nimmt also zu oder ab, je nachdem Wärme zugeführt oder abgeleitet wird. Diese Formel gilt aber keineswegs allgemein, sondern nur dann, wenn die gleichzeitig geleistete äussere Arbeit $= \frac{p\,dV}{A}$ ist.

140. Lässt man Wärme von einem Gas durch Leitung auf ein zweites übergehen, doch so, dass mit der äusseren Umgebung keinerlei Wärmeaustausch stattfindet und dabei wieder in jedem Augenblick thermisches und mechanisches Gleichgewicht herrscht, was z. B. durch langsame Compression eines der Gase erzielt werden kann, so ist für das erste Gas in jedem Zeitelement:

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}, \text{ für das zweite: } dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2}.$$

Aber nach der Voraussetzung ist:

$$dQ_1 = -dQ_2 \quad \text{und} \quad T_1 = T_2.$$

$$\text{Also: } dS_1 + dS_2 = 0.$$

Oder bei einer endlichen Zustandsänderung: $S_1 + S_2 = const.$

141. Die beiden in § 138 und § 140 beschriebenen idealen Processe sind reversibel, da sie direkt umgekehrt werden können, ohne bleibende äussere Zustandsänderungen zu hinterlassen. Daraus folgt leicht, dass ein System von beliebig vielen vollkommenen Gasen aus einem gegebenen Zustand durch einen reversibeln Process in jeden anderen, durch irgend welche Werthe der Volumina und Temperaturen charakterisirten Zustand gebracht werden kann, ohne dass anderweitige bleibende Zustandsänderungen eintreten, wenn nur die Summe der Entropieen aller der Gase in beiden Zuständen dieselbe ist. Denn durch successive Combination der beiden beschriebenen Processe kann man auf reversiblem Wege sowohl das Volumen jedes Gases einzeln verändern als auch Wärme aus einem Gas in ein anderes schaffen. Dabei bleibt aber immer die Summe der Entropieen, oder die Entropie des Systems, constant. Mit anderen Worten: die Gleichheit der Entropieen in beiden Zuständen ist eine hinreichende Bedingung für die Ausführbarkeit eines reversiblen Processes von einem Zustand zum andern, ohne anderweitige bleibende Zustandsänderungen.

142. Nun führen wir die einzige Voraussetzung ein, dass der Uebergang eines einzelnen vollkommenen Gases in einen Zustand gleicher Temperatur und grösseren Volumens, ohne anderweitige Aenderungen, irreversibel ist (vergl. § 133). Diesem Uebergang entspricht nach der Definition der Entropie (§ 138) eine Vergrösserung der Entropie des Gases. Dann lässt sich mit Hilfe von § 141 unschwer beweisen, dass der Uebergang eines Systems von beliebig vielen vollkommenen Gasen in irgend einen Zustand grösserer Entropie, ohne anderweitige Zustandsänderungen, irreversibel ist, oder mit anderen Worten, dass es unmöglich ist, die Entropie eines Systems vollkommener Gase zu verkleinern, ohne dass anderweitige bleibende Zustandsänderungen in der Natur eintreten. Wenn daher ein System vollkommener Gase auf irgend eine Weise in einen anderen Zustand übergegangen ist, ohne dass in der Natur anderweitige Zustandsänderungen eingetreten sind, so ist die Entropie des Systems im Endzustand entweder grösser, oder, im Grenzfall, ebenso gross als im Anfangszustand. Im ersten Fall ist der Process irreversibel, im zweiten reversibel. Die Gleichheit der Entropieen bildet also nunmehr nicht allein eine hinreichende, sondern zugleich auch die nothwendige Bedingung für die Reversibilität des Ueberganges von dem einen Zustand zum andern.

Digitized by Google

143. Verallgemeinerung auf ein System von beliebigen Körpern. Wir denken uns zunächst mit dem System, in welchem beliebige physikalische und chemische Aenderungen vorgehen können, einen beliebigen, reversiblen oder irreversiblen, Kreisprocess ausgeführt, der also das System genau in seinen Anfangszustand zurückbringt. Die äusseren Wirkungen auf das System sollen aber nur in mechanischer Arbeitsleistung und in Wärmeaufnahme oder -Abgabe bestehen, welche durch eine beliebige Anzahl geeigneter Wärmereservoire vermittelt wird. Nach Beendigung des Processes sind in der Natur keine anderen bleibenden Zustandsänderungen eingetreten, als dass die Wärmereservoire ihren Zustand geändert haben. Nehmen wir also als Träger der Wärme in den Reservoiren lauter vollkommene Gase an, die etwa auf constantem Volumen oder unter constantem Druck gehalten werden, so kann nach § 142 die Summe der Entropieen aller Gase nicht kleiner geworden sein. Bezeichnet nun dQ die von einem Reservoir während eines Zeitelements an das System abgegebene Wärme, T die Temperatur des Reservoirs in diesem Augenblick, so ist die entsprechende Entropie änderung des Reservoirs nach § 139:

$$-\frac{dQ}{T},$$

und es gilt für die gesammte Entropieänderung die Bedingung:

$$-\int\frac{dQ}{T} \geqq 0.$$

Die CLAUSIUS'sche Form des zweiten Hauptsatzes.

Nach dem ersten Hauptsatz (§ 51) ist ferner, wenn U die Energie des Systems, dW die in einem Zeitelement geleistete äussere Arbeit bezeichnet:

$$dQ = dU + \frac{dW}{A},$$

also durch Integration, da Anfangszustand und Endzustand des Systems identisch sind, die ganze geleistete Arbeit:

$$\int dW = A\int dQ.$$

144. Wir wollen nun den speciellen Fall betrachten, dass der beschriebene Kreisprocess aus lauter thermodynamisch-chemischen Gleichgewichtszuständen besteht, mit der näheren Bestimmung, dass sowohl die Temperatur als auch der Druck in jedem Augenblick allen Theilen des Systems gemeinsam ist. Dann ist auch die Temperatur eines Wärmereservoirs in dem Augenblick, wo es in Function tritt, gleich der Temperatur des Systems und die in einem Zeitelement geleistete äussere Arbeit ist:

$$dW = p\,dV,$$

wenn V das gesammte Volumen des Systems bezeichnet. Da jetzt der Process reversibel ist, so ergiebt sich aus § 143:

$$\int\frac{dQ}{T} = 0$$

oder durch Substitution des Werthes von dQ aus demselben §:

$$\int\frac{dU + \frac{p\,dV}{A}}{T} = 0,$$

in welchem Ausdruck nur solche Grössen vorkommen, die sich auf den Zustand des Systems selber beziehen. Diese Gleichung besagt, dass das Differential

Digitized by Google

$$\frac{dU + \frac{p\,dV}{A}}{T},$$

summirt über eine beliebige Reihe von stetig aneinander gereihten Gleichgewichtszuständen des Systems, die schliesslich wieder in den Anfangszustand übergehen, den Werth Null ergiebt. Daraus folgt, dass, wenn man die Summe nicht auf eine in sich zurücklaufende Reihe von Zuständen, sondern von einem bestimmten Anfangszustand nur bis zu einem andern bestimmten Zustand hin erstreckt, ihr Betrag unabhängig ist von der Wahl der Zwischenzustände. Denn ergäbe er sich als auf zwei verschiedenen Wegen verschieden, so könnte man immer, mit passender Benutzung dieser beiden Wege — den einen als Hinweg, den andern als Rückweg genommen — eine in den Anfangszustand zurücklaufende Reihe von Zuständen construiren, für welche dem gefundenen Satz widersprochen würde. Diese Summe nun, deren Werth nur von den beiden Zuständen, die den Integrationsweg begrenzen, abhängt, heisst nach CLAUSIUS die Entropie S des Systems im zweiten Zustand, bezogen auf den ersten Zustand als Nullzustand. In der Definition der Entropie eines Systems in einem bestimmten Zustand ist also noch eine additive Constante willkürlich, die von der Wahl des Nullzustandes abhängt. Ihr Differential ist demnach

$$dS = \frac{dU + \frac{p\,dV}{A}}{T}.$$

Da die Entropie eines Körpersystems sich immer als die Summe einer Anzahl von Gliedern darstellt, die sich auf die einzelnen Körper des Systems beziehen, so ergiebt sich daraus durch geeignete Zerlegung in die einzelnen Glieder auch die Entropie eines einzelnen Körpers oder Körpertheils.

145. Ist der Nullzustand der Entropie ein für alle Mal fixirt, etwa so, dass er mit dem Nullzustand der Energie (§ 49) zusammenfällt, so kann man die Entropie des Systems in irgend einem Zustand durch die Ausführung eines beliebigen reversibeln Processes messen, der das System in den Nullzustand bringt. Dieser ideale Process hat natürlich nichts zu thun mit den Zustandsänderungen, die das System in Wirklichkeit später erleidet oder früher erlitten hat. Die Erweiterung der Definition der Entropie auf andere als Gleichgewichtszustände bietet keine principielle Schwierigkeit, sie vollzieht sich in derselben Weise wie bei der Energie, die zunächst auch nur für Gleichgewichtszustände definirt ist. — Wäre die Energie U und das Volumen V des Systems in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck allgemein bekannt, so könnte man unmittelbar wie oben bei den vollkommenen Gasen durch Integration den Werth von S bestimmen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, so muss man sich im Allgemeinen mit der letzten Differentialgleichung begnügen. Für den Beweis und für viele Anwendungen des zweiten Hauptsatzes genügt es aber, zu wissen, dass diese Differentialgleichung wirklich die eindeutige Definition der Entropie darstellt.

146. Die gegebene Definition der Entropie eines beliebigen Körpersystems reicht aus, um, ohne Hinzufügung weiterer Voraussetzungen, für jedes Körpersystem im Wesentlichen den nämlichen Gedankengang einzuschlagen, wie oben bei vollkommenen Gasen (§ 137 bis § 142), so dass wir gleich hier das allgemeine Resultat aussprechen können: Alle in der Natur stattfindenden Processe, sei es, dass sie spontan eintreten oder durch besondere Einwirkungen hervor-

Digitized by Google

gerufen werden, verlaufen in der Richtung, dass die Summe der Entropieen sämmtlicher daran betheiligter Körper (einschliesslich etwaiger Wärmereservoire) vergrössert wird. Im Grenzfall, für reversible Processe, bleibt die Summe ungeändert. Dieser Satz nimmt, auf verschiedene specielle Fälle angewendet, verschiedene Formen an, von denen sich einige durch die besondere Bequemlichkeit ihrer Handhabung auszeichnen. Doch ist die hier gegebene die einzige Form, die sich auch für endliche Zustandsänderungen aussprechen lässt, ohne dass man eine specielle Angabe der äusseren Bedingungen nöthig hat, unter denen die Processe verlaufen. Alle anderen Formen des zweiten Hauptsatzes gelten im Allgemeinen nur für unendlich kleine Zustandsänderungen, oder mathematisch gesprochen: sie führen auf Differentialgleichungen, die sich nicht vollständig integriren lassen, ohne dass man specielle Angaben über die äusseren Bedingungen hinzufügt (constanter Druck, constante Temperatur u. s. w.) — Der Ausspruch, dass die Entropie des Weltalls zunimmt, hat ohne besondere Interpretation ebenso wenig einen physikalischen Sinn, wie der, dass die Energie des Weltalls constant ist, weil diese Grössen sich nicht definiren lassen. Doch gewinnen beide Sätze eine Bedeutung, wenn man statt des Weltalls ein endliches Körpersystem setzt, welches so gross genommen ist, dass darauf keine merklichen Einwirkungen von aussen her stattfinden. Letztere Bedingung ist immer erfüllbar, da die Energie und die Entropie von der Grössenordnung des Volumens, die äusseren Wirkungen aber nur von der Grössenordnung der Oberfläche sind.

2. Capitel. Allgemeine Anwendungen des Princips.

147. Wenn in einem Kreisprocess nach Art des in § 143 beschriebenen statt beliebig vieler Wärmereservoire nur zwei von den constanten Temperaturen T_1 und T_2 benutzt werden, so erhält man den bekannten sogen. CARNOT-CLAPEYRON'schen Kreisprocess und der zweite Hauptsatz geht über in

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0,$$

während die im Ganzen geleistete mechanische Arbeit nach dem ersten Hauptsatz beträgt (§ 143)

$$\int dW = A \int dQ = A(Q_1 + Q_2).$$

Hier bedeuten Q_1 und Q_2 nach Grösse und Vorzeichen die von den beiden Reservoiren abgegebenen Wärmemengen.

Ist in einem speciellen Fall die geleistete Arbeit $\int dW = 0$, so ist $Q_2 = - Q_1$, und der Process führt keine andere bleibende Veränderung herbei, als den Uebergang der Wärme Q_1 aus dem ersten in das zweite Reservoir. Dann fordert die Ungleichung des zweiten Hauptsatzes, dass, falls $T_1 > T_2$, Q_1 positiv, d. h. die Wärme geht aus dem wärmeren in das kältere Reservoir.

Ist in einem anderen speciellen Fall der Kreisprocess reversibel, so wird aus der Ungleichung des zweiten Hauptsatzes eine Gleichung, und die beiden Q, die demnach nothwendig entgegengesetztes Vorzeichen haben, stehen im Verhältniss der Temperaturen; durch sie ist dann auch die äussere Arbeit $A(Q_1 + Q_2)$ bestimmt.

148. Auf dem letzten Satz beruht die im Wesentlichen schon von W. THOMSON gegebene Vervollständigung der Definition der Temperatur (vergl. § 6) für solche Gebiete, in denen die Angaben der verschiedenen Gasthermometer auseinandergehen. Hat man nämlich zwei Wärmereservoire, das eine von der Tem-

Digitized by Google

peratur des schmelzenden Eises, das andere von unbekannter, aber constanter Temperatur, so führe man zwischen ihnen einen reversiblen CARNOT-CLAPEYRON-schen Kreisprocess mit einer beliebigen Substanz aus. Dann ergiebt nach dem Obigen das Verhältniss der von den beiden Reservoiren abgegebenen (bezw. aufgenommenen) Wärmemengen multiplicirt mit 273 die gesuchte absolute Temperatur. — Wie zur vollständigen Definition der Temperatur, so kann der zweite Hauptsatz auch zu einer vollständigen Definition des Moleküls führen; indess würde ein näheres Eingehen auf diese Aufgabe bei dem jetzigen Stande der Theorie wohl noch verfrüht scheinen.

149. Wenn nur ein einziges Wärmereservoir von der constanten Temperatur T vorhanden ist, so lautet nach § 143 der zweite Hauptsatz:

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} \leq 0,$$

und der erste:

$$\int dW = A \int dQ = AQ,$$

d. h. Q, die vom Reservoir abgegebene Wärme, ist, ebenso wie die geleistete Arbeit, negativ, oder: es wird Arbeit verbraucht und Wärme erzeugt. Ist aber der Process reversibel, so verschwindet das Ungleichheitszeichen, und sowohl die geleistete Arbeit als auch die erzeugte Wärme ist $= 0$. Auf diesem Satz beruht die Wichtigkeit des zweiten Hauptsatzes für isotherme reversible Kreisprocesse.

150. Richtung eines eintretenden Processes. Wir betrachten im Folgenden nicht mehr Kreisprocesse, sondern den Beginn des Eintritts irgend einer thermisch-chemischen Veränderung, die in der Natur mit irgend einem durch beliebige chemische Eigenschaften definirten Körpersystem vor sich geht. In dem System, wie auch in der Umgebung, soll überall gleichmässige Temperatur T und gleichmässiger Druck p herrschen. Die Zustandsänderung soll aber gar keiner einschränkenden Bedingung unterworfen sein. Dann ist nach dem ersten Hauptsatz die von aussen eintretende Wärme:

$$dQ = dU + p\,dV.$$

Da ferner nach dem zweiten Hauptsatz der Eintritt einer Veränderung mit einer Vergrösserung der Gesammt-Entropie verbunden ist, so hat man

$$dS + dS_0 > 0,$$

wobei S_0 die Entropie des umgebenden Mediums (etwa der Atmosphäre oder einer calorimetrischen Flüssigkeit) bedeutet. Dabei ist nach § 139

$$dS_0 = -\frac{dQ}{T}$$

und durch Substitution des Werthes von dQ:

$$dS - \frac{dU}{T} - \frac{p\,dV}{AT} > 0.$$

Diese Ungleichung, in welcher nur solche Grössen vorkommen, die sich auf das System selbst beziehen, spricht die allgemeine Bedingung für den Eintritt einer Zustandsänderung aus, unabhängig von jeder Beschränkung in Bezug auf die Regulirung der Temperatur, des Druckes, der zugeführten Wärme u. s. w. In ihr gipfeln daher alle von verschiedenen Autoren aus dem zweiten Hauptsatz für die thermochemischen Erscheinungen hergeleiteten Schlüsse.

151. Da der letzte Ausdruck im Allgemeinen nicht das vollständige Differential einer bestimmten Grösse bildet, so lässt sich die Ungleichung nicht vollständig integriren, d. h. der zweite Hauptsatz gestattet keinen allgemeinen Ausspruch

Digitized by

über eine endliche Zustandsänderung des Systems, falls man von den Veränderungen in der Umgebung des Systems absieht, wie das ja auch von vornherein einleuchtend ist und ebenso auch für den ersten Hauptsatz gilt. Will man zu einem Satz für eine endliche Zustandsänderung des Systems allein gelangen, so muss man gewisse äussere Bedingungen kennen, welche die Integration der Ungleichung gestatten. Unter diesen sind im Folgenden die merkwürdigsten Fälle hervorgehoben, die also nun für beliebige endliche Zustandsänderungen gelten und sich unmittelbar aus der letzten Differentialungleichung ergeben:

1. bei constantem Volumen $V (dV = 0)$ und constanter Energie $U (dU = 0)$ wächst die Entropie S des Systems [Gibbs (200)],
2. bei constantem Volumen V und constanter Entropie S nimmt die Energie U des Systems ab [Gibbs (200)],
3. bei constantem Volumen V und constanter Temperatur T wächst die Grösse $S - \frac{U}{T}$, oder, was dasselbe bedeutet: die Grösse $U - TS$ (freie Energie) nimmt ab [H. v. Helmholtz (201)].
4. bei constanter Temperatur T und constantem Druck p wächst die Grösse:
$$S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{AT} = \Phi,$$
oder, was dasselbe bedeutet: die Grösse $U - TS + \frac{pV}{A}$ (thermo-dynamisches Potential) nimmt ab [Duhem (202)].

152. Diese Sätze legen einen Vergleich nahe mit dem Berthelot'schen Princip vom Arbeitsmaximum; nach diesem soll im Allgemeinen beim Fehlen äusserer Einwirkungen ($dV = 0$ oder $p = 0$) und bei constant gehaltener Temperatur die Wärmetönung positiv sein. Da nun die Wärmetönung in diesem Falle nach § 58 einfach durch die Abnahme der Energie U des Systems bestimmt wird, so verlangt das Berthelot'sche Princip eine Abnahme von U, und der Unterschied gegen den zweiten Hauptsatz besteht darin, dass nach letzterem (§ 151, Satz 3) nicht die Energie U, sondern die freie Energie $U - TS$ abnehmen muss. Der Widerspruch beider Principien wird also verschwinden, wenn die Aenderungen des Gliedes TS klein sind, wie z. B. bei tieferen Temperaturen; er wird aber beträchtlich werden, wenn das betreffende Glied sich stark ändert, wie das z. B. bei grossen Werthen von S (in Gasen und in Lösungen) der Fall sein kann. Häufig liefert bekanntlich das Berthelot'sche Princip richtige Resultate; dann stimmt es mit dem zweiten Hauptsatze überein. Wo die Uebereinstimmung aber aufhört, wird das Berthelot'sche Princip unrichtig.

153. Wenn man die »chemische Verwandtschaft« oder »Affinität« in dem Sinne definirt, dass jeder bei constanter Temperatur ohne äussere Arbeitsleistung vor sich gehende chemische Process im Sinne der stärkeren Verwandtschaft erfolgt, so ist demnach das allgemeine Maass der in einem solchen Process von der Verwandtschaftskraft geleisteten Arbeit oder der zur Befriedigung kommenden Affinität (nicht die Wärmetönung, die auch negativ sein kann, sondern) die Abnahme der freien Energie $U - TS$ des Systems, die nothwendig positiv ist. Ist der Process ausserdem reversibel, so ist die ihm entsprechende Affinität $= 0$. In diesem Sinne hat van't Hoff (203) auf Grund des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte (§ 180) für eine Anzahl organischer Säuren die Affinität in Calorien berechnet, welche in einer Normallösung einer Säure bei der Vereinigung aller Ionen zu Säuremolekülen zur Geltung kommt. Es

Digitized by Google

ist dies die Differenz der freien Energieen in den beiden idealen Zuständen, welche gänzlich verschwindender und vollständig eingetretener Dissociation entsprechen. Ist diese Affinität 0, so dissociirt sich die Säure in doppeltnormaler Lösung gerade zur Hälfte.

154. Die so definirte Affinität stellt zugleich die Grösse der äusseren mechanischen Arbeit vor, die durch die betreffende Reaction geleistet werden könnte, wenn sie auf reversiblem isothermen Wege vorgenommen würde. Denn nach § 150 gilt für jede reversible Zustandsänderung des Systems die Gleichung

$$dS - \frac{dU}{T} - \frac{p\,dV}{AT} = 0,$$

welche, für constantes T integrirt, ausspricht, dass bei endlichen Veränderungen die Abnahme der freien Energie $U - TS$ gleich ist der geleisteten äusseren Arbeit $\int \frac{p\,dV}{A}$.

155. Erfolgt ein isothermer Process nicht mit verschwindender Arbeitsleistung, sondern, wie das bei den meisten chemischen Processen der Fall ist, unter constantem Druck p, so kann er auch gegen die chemische Affinität vor sich gehen. Denn nach § 151, Satz 4, muss dann nicht die freie Energie, sondern das thermodynamische Potential, welches sich von der freien Energie durch das Glied $\frac{pV}{A}$ unterscheidet, abnehmen. Nach dem Vorigen erfolgt also ein solcher Process immer in der Richtung, dass die wirklich geleistete äussere Arbeit (Zunahme von $\frac{pV}{A}$) kleiner ist als die Abnahme der freien Energie, d. h. als die Arbeit, welche durch einen reversibeln isothermen Uebergang in den nämlichen Endzustand geleistet werden könnte. Bezeichnet man das thermodynamische Potential einer chemischen Verbindung dadurch, dass man die Molekularformel in eckige Klammern setzt, so folgt z. B. aus der Explosionsfähigkeit des Knallgases:

$$[H_2O] < [H_2] + [O] \quad \text{(vergl. § 131).}$$

Die Zahlenwerthe für diese drei Grössen lassen sich erst finden, wenn die Daten irgend eines Processes bekannt sind, durch welche Wasser auf reversiblem Wege in Knallgas verwandelt wird, wie z. B. bei der Zersetzung durch Temperaturerhöhung. Eine ähnliche Ungleichung lässt sich für jeden chemischen Process aufstellen, ebenso wie umgekehrt die Kenntniss des thermodynamischen Potentials es gestattet, den Verlauf eines Processes, der bei constanter Temperatur und constantem Druck verläuft, vorauszusagen.

3. Capitel. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen.

156. Aus der im § 150 für den Eintritt eines thermochemischen Processes aufgestellten nothwendigen Bedingung ergiebt sich sogleich eine für das Gleichgewicht des Systems hinreichende Bedingung. Wird auf »passive« Widerstände (Verzögerungen des Eintritts thermodynamisch möglicher Reactionen) keine Rücksicht genommen (204), so liegt darin zugleich auch die nothwendige Bedingung des Gleichgewichts. Dieselbe lautet: Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn für jede mögliche Zustandsänderung:

$$\delta S - \frac{\delta U}{T} - \frac{p\,\delta V}{AT} = 0.$$

Digitized by Google

Denn dann kann nach § 150 nach keiner einzigen Richtung ein Process eintreten.

Diese Bedingung zerfällt in soviel einzelne Gleichungen, als verschiedene Arten von Zustandsänderungen möglich sind. Bei ihrer weiteren Behandlung gehen je nach der Wahl der unabhängigen Variabeln die verschiedenen Theorien auseinander. In der folgenden Darstellung soll die Temperatur, der Druck und die Massen aller stofflichen Bestandtheile des Systems als unabhängige Variable gewählt werden, namentlich aus dem Grunde, weil sie sich der Beobachtung am unmittelbarsten darbieten.

157. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet für jede bei constanter Temperatur und constantem Druck mögliche Zustandsänderung:

$$\delta\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{AT}\right) = \delta\Phi = 0.$$

Dagegen für jede Aenderung der Temperatur allein:

$$\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{p}{AT}\frac{\partial V}{\partial T} = 0,$$

für jede Aenderung des Druckes allein:

$$\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p} - \frac{p}{AT}\frac{\partial V}{\partial p} = 0.$$

Der Inhalt der ersten Gleichung führt das chemische Gleichgewicht wesentlich auf die Beschaffenheit der Function Φ zurück. Die Abhängigkeit dieser Function von T und p ergiebt sich allgemein mit Benützung der letzten beiden Gleichungen durch Differentiation von

$$\Phi = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{AT}.$$

Nämlich:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial T} = \frac{U + \frac{pV}{A}}{T^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial\Phi}{\partial p} = -\frac{V}{AT}.$$

Der erste Ausdruck steht in naher Beziehung zur Wärmetönung (§ 60), der zweite zur Volumenänderung des Systems, falls eine Reaction bei constanter Temperatur und unter constantem Druck stattfindet. Beide Gleichungen liefern daher einen allgemein gültigen Zusammenhang zwischen diesen beiden direkt zu beobachtenden Grössen und der Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur und Druck.

158. Das System bestehe aus einer Anzahl homogener (d. h. in allen messbaren Raumtheilen gleichartiger), durch bestimmte Berührungsflächen getrennter Körper. Dann wird das Volumen, die Energie, die Entropie und also auch Φ sich als eine Summe darstellen, in welcher jedes Glied sich auf einen speciellen Körper bezieht und zwar jedenfalls in der Weise, dass es der Gesammtmasse des Körpers proportional ist und ausserdem von seinem inneren Zustand, d. h. von den Mengenverhältnissen der einzelnen in ihm vorhandenen Molekülarten, sowie von Temperatur und Druck abhängt. Dieser innere Zustand eines einzelnen homogenen Körpers, einschliesslich Temperatur und Druck, im Gegensatz zu seiner Gesammtmasse, heisst nach Gibbs die Phase des Körpers. Der Zustand des Systems ist bestimmt durch die Phasen und durch die Massen aller Körper.

159. Die Zahl der Phasen braucht nicht übereinzustimmen mit der Anzahl der im System vorhandenen chemischen Stoffe, sie kann kleiner oder grösser

Digitized by Google

sein. Doch gilt hier ein allgemeines, zuerst von GIBBS aufgestelltes Gesetz: die GIBBS'sche Phasenregel. Die weitere Verfolgung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$, die hier nicht näher ausgeführt werden kann, ergiebt nämlich das allgemeine Resultat, dass n von einander unabhängige chemische Bestandtheile, deren Massen beliebig gegeben sind, nicht mehr als $n + 2$ coëxistirende Phasen bilden können (z. B. für $n = 1$ 3 Phasen, etwa eine feste, eine flüssige und eine gasförmige, oder auch zwei feste und eine gasförmige, wie bei Schwefel, u. s. w.). In diesem Höchstfalle sind alle $n + 2$ Phasen, einschliesslich Temperatur und Druck, vollständig bestimmt, unabhängig von den angewandten Substanzmengen, sie bilden einen »$n + 2$fachen Punkt«. Durch Wärmezufuhr, Compression, weiteren Zusatz von Substanzen können nur die Massen der Körper, nicht aber die Phasen verändert werden. Mit jeder Phase weniger wächst aber die Zahl der Variabeln, welche in dem System der Phasen noch willkürlich sind, um Eins. So können z. B. n unabhängige chemische Bestandtheile bei beliebig gegebener Temperatur und beliebig gegebenem Druck höchstens n Phasen bilden u. s. w.

160. Einer Erläuterung bedarf noch der Ausdruck: »unabhängige chemische Bestandtheile«. Von vornherein sind im System soviele unabhängige Bestandtheile anzunehmen, als chemisch einfache Stoffe (Elemente) darin vorhanden sind. Aus dieser Zahl scheiden aber diejenigen als abhängige Bestandtheile aus, deren Menge durch die der übrigen Bestandtheile in jeder Phase von vornherein bereits mitbestimmt ist. Diese Unterscheidung lässt sich strenge durchführen, sie hängt jedoch nicht zusammen mit der Beantwortung der Frage, ob die Bestandtheile chemisch verbunden oder nur physikalisch gemischt sind. So enthält Salmiak, das sich beim Verdampfen zersetzt, trotzdem nur einen einzigen unabhängigen Bestandtheil, weil durch die Menge des Stickstoff auch die des Wasserstoff und die des Chlor in jeder Phase von vornherein mitbestimmt ist. Demgemäss kann bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck Salmiak nur 1 Phase bilden. Wenn aber Salzsäuredampf oder Ammoniakdampf im Ueberschuss zugesetzt werden, so entstehen zwei unabhängige Bestandtheile; also können dann in dem gedachten Fall zwei Phasen neben einander bestehen. Auch durch die Annahme neuer Molekülarten (wie sie z. B. durch die elektrolytische Dissociationstheorie vielfach gefordert wird) wird die Zahl der unabhängigen Bestandtheile und somit die der möglichen Phasen nicht verändert; denn wenn auch dadurch zunächst die Zahl der Variabeln vermehrt wird, so wächst zugleich auch die Zahl der möglichen Zustandsänderungen und damit auch die der Gleichgewichtsbedingungen (§ 156) in gleicher Weise.

161. Die GIBBS'sche Phasenregel hat besonders durch die Untersuchungen von BAKHUIS ROOZEBOOM (205) eine weitgehende experimentelle Bestätigung erhalten. So liefern $n = 2$ unabhängige Bestandtheile, wie SO_2 und H_2O, einen 4fachen Punkt (die vier coexistirenden Phasen $SO_2 \cdot 7H_2O$ fest, SO_2 in H_2O gelöst flüssig, SO_2 flüssig, SO_2 gasförmig, Temperatur 12·1°, Druck 1770 Millim. Quecksilber). Die Frage, ob SO_2 in wässriger Lösung ein Hydrat bildet, berührt nach der Auseinandersetzung im vorigen Paragraphen die Gültigkeit der Phasenregel in keiner Weise. Ferner liefern $n = 3$ unabhängige Bestandtheile, wie Na_2SO_4, $MgSO_4$ und H_2O einen 5fachen Punkt ($Na_2Mg(SO_4)_2 4H_2O$ fest, die beiden einfachen Salze krystallisirt, wässrige Lösung und Wasserdampf, Temperatur 22°, Druck 19·6 Millim.) Aendert man den Zustand des Systems, etwa durch Wärmezufuhr, so ändern sich nur die Massen, nicht die Phasen, und dies geht so lange

Digitized by Google

fort, bis eine der Massen 0 geworden und also eine Phase ganz verschwunden ist: welche, das hängt von den anfänglich vorhandenen Massen ab. Erst von da ab ändern sich bei weiterer Wärmezufuhr die Phasen, einschliesslich Temperatur und Druck. Da nun das System $n + 1$ Phasen bildet, so ist durch eine einzige Variable, etwa durch die Temperatur oder durch den Druck, die Grösse aller anderen Phasenvariabeln bestimmt. (Vollständig heterogenes Gleichgewicht.)

162. Für das vollständig heterogene Gleichgewicht (n unabhängige Bestandtheile in $n + 1$ Phasen) besteht eine einfache Beziehung zwischen der Abhängigkeit des Druckes p von der Temperatur T und der Wärmeentwicklung Q, welche durch eine isotherme Compression des Systems um das Volumen V hervorgerufen wird. Dieselbe fliesst aus den Gleichungen § 157 und lautet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{A}{T} \cdot \frac{Q}{V}.$$

Ihre durchgehende experimentelle Bestätigung bildet eine der wichtigsten Stützen des zweiten Hauptsatzes. Zuerst stellte sie CLAUSIUS für den einfachen Fall eines einzigen Bestandtheils in zwei Aggregatzuständen auf (Verdampfungswärme, Schmelzwärme), später erweiterte sie KIRCHHOFF (206) auf das heterogene Gleichgewicht zweier Bestandtheile (drei coexistirende Phasen: Festes Salz, wässrige Lösung, Wasserdampf). Ihre Anwendbarkeit auf chemische Processe zeigte zuerst HORSTMANN (207) an der Dissociationswärme von Salmiak. Ein weiteres Beispiel für ein vollständig heterogenes Gleichgewicht bildet die Dissociation von carbaminsaurem Ammoniak in Ammoniak und Kohlensäure (ein Bestandtheil, zwei coexistirende Phasen), so lange die beiden Gase in äquivalenten Mengen zugegen sind. Sobald aber eins sich im Ueberschuss befindet, tritt ein neuer unabhängiger Bestandtheil hinzu, und das Gleichgewicht zweier coexistirender Phasen hängt von zwei Variabeln (etwa Temperatur und Druck) ab.

163. Die Aggregatzustände der Phasen sind beliebig: gasförmig, flüssig oder fest; doch kann in einem Gleichgewichtszustand coexistirender Phasen immer nur eine einzige gasförmige Phase vorkommen, da bei zwei sich berührenden Gasen immer noch Diffusion und somit Vermehrung der Entropie möglich ist. Diese gasförmige Phase befindet sich natürlich mit jeder einzelnen der anderen Phasen im Gleichgewicht, sodass man auch sagen kann: Alle festen und flüssigen coexistirenden Phasen senden den nämlichen Dampf aus. Wenn die gasförmige Phase nicht vorhanden ist (condensirtes System), so ist der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht des Systems ziemlich gering, und man kann häufig ohne merklichen Fehler den Druck als gegeben (etwa Atmosphärendruck) voraussetzen; dann geht aus der Phasenregel (§ 159) hervor, dass n unabhängige Bestandtheile nicht mehr als $(n + 1)$ feste und flüssige Phasen, also einen $(n + 1)$fachen Punkt bilden können, in welchem dann alle Phasen, einschliesslich der Temperatur, bestimmte Werthe haben. Ein solcher Punkt ist z. B. für Wasser $(n = 1)$ der Gefrierpunkt; für ein Salz und Wasser $(n = 2)$ der Punkt, wo sich das Kryohydrat ausscheidet, oder auch, wie für Arsenbromür und Wasser, der Punkt, wo aus zwei sich berührenden flüssigen Schichten ein fester Bestandtheil sich niederzuschlagen beginnt [B. ROOZEBOOM (208)]; für zwei Salze und Wasser $(n = 3)$ der Punkt, wo die Lösung sowohl mit den einfachen Salzen als auch mit dem Doppelsalz in Berührung ist u. s. w. Bei Wärmezufuhr ändern sich dann wieder nur die Massen, nicht die Phasen, und erst wenn eine Phase ganz verschwunden ist, tritt eine Aenderung der Temperatur ein und es besteht das

Digitized by Google

vollständig heterogene Gleichgewicht, dessen Eigenschaften schon im vorigen § besprochen sind.

164. Wenn die n unabhängigen Bestandtheile nur n Phasen bilden, so sind diese noch von zwei Variabeln abhängig, als welche öfters Temperatur und Druck genommen werden, manchmal auch bequemer andere Grössen. So wird beim Gleichgewicht einer verdampfenden oder gefrierenden Salzlösung (zwei Bestandtheile in zwei Phasen) gewöhnlich als erste unabhängige Variable die Concentration der Lösung, als zweite die Temperatur oder der Druck benutzt (Dampfspannungserniedrigung oder Siedepunktserhöhung). Auch hier lassen sich die Gleichungen § 157 allgemein zur Berechnung der Wärmeentwicklung benutzen. Wesentlich mit ihrer Hilfe hat zuerst KIRCHHOFF (206) die Verdünnungswärme einer wässrigen Salzlösung, d. h. die Wärmeentwicklung beim Verdünnen einer grossen Quantität Lösung von beliebiger Concentration mit 1 Grm. Wasser folgendermaassen berechnet:

$$\frac{R}{A} T^2 \frac{d \log nat \frac{p}{P}}{dT},$$

wobei vorausgesetzt ist, dass der Wasserdampf den Gasgesetzen gehorcht. R bedeutet darin die für den Wasserdampf charakteristische Constante (§ 9), p und P die Spannung des Wasserdampfes, wenn er bei der Temperatur T mit der Lösung oder mit reinem Wasser in Berührung ist. Bei der Differentiation bleibt die Concentration constant. Zu derselben Formel gelangte H. VON HELMHOLTZ (209) und ebenso DUHEM (210). Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Verdünnungswärme sehr klein, und daher das Verhältniss $\frac{p}{P}$ bei gegebener Concentration von der Temperatur nahezu unabhängig (Gesetz von BABO).

165. Wenn n unabhängige Bestandtheile ein System von $n - 1$ Phasen bilden, so sind noch drei Phasenvariable willkürlich. Ein Beispiel hierfür bietet das von B. ROOZEBOOM (211) untersuchte Gleichgewicht von Mischkrystallen isomorpher Stoffe (z. B. Kaliumchlorat und Thalliumchlorat) mit wässriger Lösung (drei Bestandtheile in 2 Phasen). Denn der Mischkrystall stellt, wie RETGERS und ROOZEBOOM gezeigt haben, nicht etwa zwei Phasen, d. h. eine räumliche Nebeneinanderlagerung der beiden einfachen Krystalle, sondern eine einzige Phase von veränderlicher Zusammensetzung vor. Daher ist das genannte Gleichgewicht nicht nur von der Temperatur und dem Druck allein, sondern auch von der Zusammensetzung des Mischkrystalles abhängig. Erst beim Hinzutritt einer dritten Phase (z. B. eines von dem ersten verschiedenen Mischkrystalles der beiden Salze) sind alle Phasen durch Temperatur und Druck bestimmt.

166. Wenn n unabhängige Bestandtheile ein System von r homogenen Körpern bilden, so sind nach der GIBBS'schen Regel noch $n + 2 - r$ Phasenvariable (innere Variable) des Systems willkürlich. Dazu kommen noch die Massen (die äusseren Variabeln) der r Körper, so dass zur vollständigen Bestimmung des Zustandes $n + 2$ Grössen erforderlich sind. Man erkennt daraus, dass in jedem Falle, für jede Phasenzahl, der Zustand des Systems durch die Mengen der n unabhängigen Bestandtheile und durch zwei andere Grössen, etwa Druck und Temperatur, oder Volumen und Energie, bestimmt ist. Die Zahl der Phasen r ist dabei bis zu einem gewissen Grade willkürlich, d. h. ein System von bestimmten chemischen Bestandtheilen in bestimmten Mengen kann bei bestimmtem Druck und Temperatur oder bei bestimmtem Volumen und

Digitized by Google

Energie, im Allgemeinen verschieden viel Phasen bilden und daher auch verschiedene Gleichgewichtszustände annehmen, deren jeder vollständig definirt ist. Unter allen diesen ist aber ein bestimmter Zustand der stabilste, nämlich derjenige, welcher bei gegebener Temperatur und Druck das absolute Maximum von Φ, oder, bei gegebenem Volumen und Energie, das absolute Maximum von S aufweist (§ 151). Die weitere Verfolgung dieses Satzes ergiebt das Resultat, dass im Allgemeinen ein Zustand um so stabiler ist, je mehr Phasen er enthält (212).

4. Capitel. Gasgemenge.

167. Die im vorigen Capitel aufgestellten allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen eines Systems lassen sich weiter verfolgen, wenn die Abhängigkeit der charakteristischen Grössen: des Volumens, der Energie und der Entropie von dem Druck, der Temperatur und den Mengen der einzelnen Phasenbestandtheile bekannt ist. Dies ist mit grosser Annäherung der Fall für Gasgemenge, insofern sie den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac folgen, ferner dem Dalton-schen Gesetz, dass der Druck p eines Gasgemenges gleich ist der Summe der Partialdrucke der einzelnen, das ganze Volumen allein erfüllend gedachten Gase, und endlich dem Gesetz, dass bei der Vermischung der einzelnen Gase keine Wärmetönung auftritt, abgesehen von der durch etwaige äussere Arbeit hervorgerufenen. Aus diesen Sätzen ergiebt sich, dass das Volumen eines Gasgemenges einfach durch die Summe der darin enthaltenen Moleküle berechnet wird, ferner die Energie durch die Summe der Partialenergieen.

168. Zu diesen Sätzen für das Volumen und für die Energie, welche unmittelbar aus der Erfahrung abgeleitet werden können, kommt noch ein entsprechender für die Entropie, der für die Anwendung der entwickelten Theorie ebenso unentbehrlich ist, aber in den wenigsten Fällen direkt geprüft werden kann: dass die Entropie eines Gasgemenges gleich ist der Summe der Entropieen der einzelnen Gase, wenn sie bei derselben Temperatur allein das ganze Volumen ausfüllen. Denn die Abhängigkeit der Entropie eines Gemenges von den Mengen der einzelnen Bestandtheile kann nur dadurch direkt gemessen werden, dass man das Gemenge auf einem reversiblen Wege in die einzelnen Bestandtheile trennt (213) (§ 145). Der ausgesprochene Satz ist aber immer richtig, wenn die Existenz halbdurchlässiger Wände vorausgesetzt wird, welche für einzelne Gase absolut undurchdringlich, für andere aber in beliebigem Grade durchdringlich sind.

169. Wir setzen im Folgenden voraus, dass das ganze System eine einzige gasförmige Phase bildet; die übrigen Fälle werden im nächsten Capitel behandelt werden. Es seien n, n_1, n_2, ... die Molekülzahlen der einzelnen, durch ihre Moleküle definirten Gase, die Summe dieser Molekülzahlen N, ferner die Verhältnisse:

$$\frac{n}{N} = C, \qquad \frac{n_1}{N} = C_1, \qquad \frac{n_2}{N} = C_2, \ldots$$

die numerischen Concentrationen der einzelnen Molekülarten. Wenn dann in dem Gasgemenge eine chemische Umwandlung (Zersetzung) möglich ist, bei welcher die gleichzeitigen Aenderungen der Molekülzahlen n sich verhalten wie die einfachen ganzen Zahlen ν, ν_1, ν_2, ... positiv oder negativ, je nachdem die Molekülzahlen durch den Process vergrössert oder verkleinert werden, so findet nach der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$ (§ 157) in Bezug auf diese Umwandlung reciprokes Gleichgewicht statt (214), wenn

Digitized by Google

$$\overset{\nu}{C}\overset{\nu_1}{C_1}\overset{\nu_2}{C_2}\ldots = ab^{\frac{1}{T}}\left(\frac{T}{p}\right)^{\nu+\nu_1+\nu_2+\ldots},$$

wobei a und b nur von der Natur der einzelnen Gase, aber nicht von ihren Mengen und auch nicht von dem Druck und der Temperatur abhängen. Diese Gleichung enthält noch die Voraussetzung, dass die Molekularwärme eines zusammengesetzten Gases gleich der Summe der Atomwärmen ist (§ 30). Lässt man dieselbe fallen, so tritt auf der rechten Gleichungsseite noch der Faktor T^c hinzu, wo c eine dritte Constante bezeichnet.

170. Das obige Gesetz für die Dissociation von Gasen ist von verschiedenen Forschern auf verschiedenen Wegen abgeleitet worden, in einer speciellen Form schon von GULDBERG und WAAGE, aus den Principien der Wärmetheorie zuerst von HORSTMANN (215). Die allgemeine Form, welche die Abhängigkeit des Gleichgewichts von dem Druck und von der Temperatur enthält, ist zuerst von GIBBS (216) gegeben worden, der auch ihre Richtigkeit an den Versuchen von SAINTE-CLAIRE DEVILLE und TROOST, sowie an denen von PLAYFAIR und WANKLYN über die Zersetzung von Stickstoffsuperoxyd bestätigte. Später sind VAN DER WAALS (217) und BOLTZMANN (218) auf ganz verschiedenartigen Wegen von der kinetischen Gastheorie ausgehend zu der nämlichen Formel gelangt. Letzterer bestätigte die Dissociationsformel auch an den Beobachtungen von A. NAUMANN über die Zersetzung von Stickstoffsuperoxyd, N_2O_4 und an denen von MEIER und CRAFTS über die Zersetzung des Joddampfes, J_2. Die neueren sorgfältigen Versuche von E. und L. NATANSON (219) über die Zersetzung von N_2O_4 haben zwar gewisse Abweichungen von der Formel ergeben, doch sind diese ungefähr von derselben Ordnung wie bei den Gesetzen von BOYLE und GAY-LUSSAC, deren Gültigkeit bei der theoretischen Herleitung vorausgesetzt ist.

171. Der Einfluss des Druckes p auf die Dissociation ist viel einfacher als der der Temperatur T. Seine Grösse hängt nur von dem Exponenten $\nu + \nu_1 + \nu_2 + \ldots$ ab, der angiebt, in welchem Grade die Gesammtzahl der Moleküle, also auch das Volumen des Gemenges, durch die Dissociation vergrössert wird. Bleibt das Volumen ungeändert, wie bei der Zersetzung von Jodwasserstoff ($2HJ = H_2 + J_2$) so ist die Dissociation unabhängig vom Druck (220). Ebenso wie der Einfluss des Druckes mit der Volumenänderung, so steht der Einfluss der Temperatur mit der Wärmetönung, die durch die Dissociation hervorgerufen wird, im engen Zusammenhang, wie man auch direkt aus den allgemeinen Formeln (§ 157) erkennen kann; derselbe ist wesentlich bedingt durch den Werth der Constanten b in der Dissociationsformel. Mit ihrer Hilfe hat BOLTZMANN (221) die Dissociationswärme von 1 Grm. Stickstoffsuperoxyd zu 151·3 cal. berechnet, in wesentlicher Uebereinstimmung mit den calorimetrischen Bestimmungen von BERTHELOT und OGIER, sowie die Dissociationswärme von 1 Grm. Joddampf (J_2) in einzelne Jodatome (2J) zu 112·5 cal. Die andere Constante a hängt mit den Entropieen der Gase zusammen und lässt sich nicht unabhängig von der Dissociationsformel berechnen.

172. Man sieht ferner aus der Dissociationsformel, dass bei endlicher Temperatur und endlichem Druck keine der Concentrationen C gleich Null sein kann, oder mit andern Worten, dass die Dissociation niemals eine vollständige ist, aber auch niemals ganz verschwinden kann; es finden sich stets in dem Gemenge Moleküle von allen möglichen Arten in endlicher, wenn auch vielleicht sehr geringer Anzahl vor. So muss z. B. in Wasserdampf bei jeder Temperatur

Digitized by Google

auch etwas Knallgas, wenn auch nur spurweise, vorhanden sein. Bei vielen Erscheinungen spielt natürlich dieser Umstand keine Rolle.

5. Capitel. Verdünnte Lösungen.

173. Als verdünnte Lösung wird gegenwärtig jeder homogene Körper von veränderlicher Zusammensetzung, ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand (222), bezeichnet, in welchem die Menge eines Bestandtheils gross ist gegen die Mengen aller übrigen Bestandtheile. Dieser ausgezeichnete Bestandtheil heisst das Lösungsmittel, die übrigen die gelösten Stoffe, während bei einer beliebigen Lösung jeder Bestandtheil derselben als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff aufgefasst werden kann. Da in einer verdünnten Lösung die Concentrationen der gelösten Stoffe klein sind, so lässt sich die Abhängigkeit des Volumens, der Energie und der Entropie einer verdünnten Lösung von diesen Concentrationen angeben: sie ist ähnlich der bei einem Gasgemenge (vergl. § 167, 168), während dagegen über die Abhängigkeit von Temperatur und Druck bis jetzt nicht mehr bekannt ist, als wie für beliebige Lösungen (223). Doch gestattet schon der erstere Umstand, aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (§ 157) speciellere Schlüsse, wenn auch nicht so weitgehende wie bei Gasgemengen, zu ziehen.

174. Das im Gleichgewicht befindliche System bestehe aus beliebig vielen Phasen, unter denen auch eine gasförmige (§ 163) enthalten sein kann. Alle festen und flüssigen Phasen sollen verdünnte Lösungen beliebiger Lösungsmittel darstellen, wobei auch der Fall mit inbegriffen ist, dass eine Phase überhaupt nur eine einzige Art von Molekülen in messbarer Menge enthält (z. B. ein fester Niederschlag aus einer Lösung), denn auch eine solche Phase kann man als eine verdünnte Lösung betrachten, in welcher die Concentrationen der gelösten Stoffe ausserordentlich klein sind. Nur die gasförmige Phase soll beliebige Concentrationen enthalten, da für sie auch in diesem Falle nach dem vorigen Capitel die charakteristischen Grössen bekannt sind.

175. Eine der Phasen enthalte n Moleküle des Lösungsmittels (in der gasförmigen Phase ein beliebiges Gas), n_1, n_2, . . . Moleküle der gelösten Stoffe. Dann sind, wenn $n + n_1 + n_2 + \ldots = N$, die Verhältnisse

$$\frac{n}{N} = C, \quad \frac{n_1}{N} = C_1, \quad \frac{n_2}{N} = C_2, \ldots$$

die numerischen Concentrationen des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe.

Ist nun in dem System irgend eine physikalische oder chemische Umwandlung möglich, bei welcher die gleichzeitigen Aenderungen der Molekülzahlen n, n_1, n_2 . . . einer Phase sich verhalten wie die einfachen ganzen Zahlen ν, ν_1, ν_2, . . ., positiv oder negativ, je nachdem die Molekülzahlen n durch den Process vergrössert oder verkleinert werden, so findet nach der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$ (§ 157) (223) in Bezug auf diese Umwandlung reciprokes Gleichgewicht statt, wenn

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots = K,$$

wo das Produkt einfach über alle Phasen zu erstrecken ist, und K nicht von den Concentrationen abhängt. Diese Bedingung stellt soviel Gleichungen dar, als Arten von Umwandlungen möglich sind, wobei natürlich jedesmal K einen anderen Werth hat.

176. Die Abhängigkeit der Grösse K von Druck und Temperatur lässt sich

Digitized by Google

hier nicht, wie oben für Gase (§ 169) direkt angeben, doch gelten immer folgende, aus § 157 abzuleitende Sätze:

$$\frac{\partial \, log \, nat \, K}{\partial T} = -\frac{A}{R} \cdot \frac{Q}{T^2},$$

$$\frac{\partial \, log \, nat \, K}{\partial p} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{V}{T}.$$

Hierbei bedeutet Q die Wärmeentwicklung (frei gewordene Wärme), V die Volumenvergrösserung des Systems bei der betrachteten Umwandlung, R das Volumen eines beliebigen Gasmoleküls bei der Temperatur 1 und dem Druck 1. Der Quotient $\frac{A}{R}$ hat, auf kleine Calorien bezogen, ungefähr den Werth $\frac{1}{2}$. Ist also die Umwandlung nicht von Wärmetönung bezw. von Volumenänderung begleitet, so ist das Gleichgewicht unabhängig von der Temperatur bezw. vom Druck. Die erste dieser Gleichungen ist zuerst von van't Hoff (224) entwickelt worden.

177. Die aufgestellten Sätze enthalten auch die Folgerungen, welche aus der Arrhenius'schen elektrolytischen Dissociationstheorie für die Gleichgewichtszustände verdünnter Lösungen hervorgehen, wofern man nur jedes Ion, ganz abgesehen von seiner elektrischen Ladung, als selbständiges Molekül in Rechnung zieht. Eine Grenze erreicht ihre Gültigkeit erst dann, wenn die elektrischen Kräfte mit den thermodynamischen in Collision kommen, d. h. wenn die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung eine Anordnung der Ionen verlangen würde, bei welcher vermöge ihrer unveränderlichen elektrischen Ladungen freie Elektricität im Innern einer Lösung auftreten müs te. Einem solchen Zustande widersetzen sich die elektrischen Kräfte mit grosser Stärke, und es tritt eine Abweichung von dem rein thermodynamischen Gleichgewicht ein, welche andererseits durch entstebende Potentialdifferenzen compensirt wird. Eine allgemeine Uebersicht über diese elektromolekularen Erscheinungen lässt sich gewinnen, wenn man die Werthe der Entropie und der Energie des Systems durch Hinzufügung elektrischer Glieder verallgemeinert; doch gehören diese Untersuchungen in das Gebiet der Elektrochemie (225).

178. Da in einer verdünnten Lösung die Concentration C (§ 175) des Lösungsmittels nahe gleich 1 ist, während die Concentrationen C_1, C_2, . . . der gelösten Stofle sehr klein sind, so kann man bei verdünnten Lösungen in dem Produkt der Concentrationen gewöhnlich den ersten Faktor C fortlassen, und erhält so die Gleichgewichtsbedingung:

$$C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} \ldots = K \tag{I}$$

(das Produkt auszudehnen über alle Phasen), welche das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung in seiner allgemeinsten Form darstellt. — Nur in dem besonderen Falle, dass in allen Phasen $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = 0$, $\nu_3 = 0$, . . . d. h. dass die bei der betrachteten Umwandlung eintretenden Molekularänderungen sich ausschliesslich auf die Lösungsmittel in verdünnten Lösungen erstrecken (wie z. B. beim Verdampfen einer verdünnten Salzlösung), kann der Faktor C^{ν} nicht vernachlässigt werden; man erhält dann durch Logarithmiren mit Berücksichtigung des Werthes von C aus § 175 die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum \nu \cdot (C_1 + C_2 + C_3 + \ldots) = -\,log \; nat \; K \tag{II}$$

die Summe auszudehnen über alle Phasen.

Im Folgenden werden, soweit es der Raum gestattet, die Hauptfälle des Gleichgewichts zusammengestellt. Die Anordnung ist in erster Linie nach der

Zahl der unabhängigen Bestandtheile (§ 160) des Systems, in zweiter nach der Zahl der Phasen eingerichtet.

179. Ein unabhängiger Bestandtheil. Bei einer einzigen Phase ist Druck und Temperatur beliebig; es brauchen aber in der Phase nicht alle Moleküle gleichartig zu sein, im Gegentheil werden nach der Gleichung (I) ausser den normalen Molekülen im Allgemeinen immer auch Moleküle anderer Arten in endlicher, wenn auch vielleicht geringer Menge vorkommen, wie z. B. in einem Quantum reinen Wassers einzelne Moleküle H_2 und O_2 (226), sowie auch einzelne Ionen H, HO und O, oder auch zusammengesetztere Moleküle. Dass die Annahme neuer Molekülarten für die Gibbs'sche Phasenregel gleichgültig ist, wurde schon oben (§ 160) hervorgehoben. Die Concentration jeder einzelnen Molekülart hängt von je einer für den Bestandtheil (Wasser) charakteristischen, durch Druck und Temperatur bestimmten Grösse K ab. — Bei 2 Phasen ist der Druck durch die Temperatur mitbestimmt, und es gilt das bekannte Clausius-sche Gesetz für die latente Wärme (§ 162), das zuerst von Horstmann (s. ebenda) auf chemische Vorgänge ausgedehnt worden ist. Bei 3 Phasen sind Druck und Temperatur bestimmt, und es besteht ein dreifacher Punkt.

180. Zwei unabhängige Bestandtheile in einer Phase. (Lösung eines Stoffes in einem homogenen Lösungsmittel.) Ausser dem Druck und der Temperatur ist noch die Concentration einer Molekülart des gelösten Stoffes beliebig. Auch hier werden ausser den normalen Molekülen dieses Stoffes im Allgemeinen mehrere andere Molekülarten in der Lösung vorhanden sein, wie Hydrate, verschiedenartig dissociirte Moleküle (z. B. bei H_2SO_4 H, HSO_4 und SO_4) (227). Dieser Fall gewährt besonderes Interesse für die wässrige Lösung eines Elektrolyten, in welcher der Dissociationsgrad durch die Gleichung (I) bestimmt wird. Dieselbe ergiebt die Abhängigkeit der Dissociation von der Verdünnung, welche auf verschiedene Weise experimentell geprüft werden kann. Bestimmt man nach Arrhenius (228) den Dissociationsgrad durch die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, so folgt daraus das Gesetz für die Zunahme des molekularen Leitvermögens mit steigender Verdünnung, welches zuerst von Ostwald (229) aufgestellt und an zahlreichen Messungen der Leitfähigkeit von Lösungen organischer Säuren bestätigt worden ist (230). Dass die meisten Lösungen von anorganischen Säuren und Salzen sich diesem Verdünnungsgesetz nicht fügen, hat wohl seinen Hauptgrund darin, dass die elektrische Leitfähigkeit nur dann einen eindeutigen Schluss auf den Dissociationsgrad zulässt, wenn in der Lösung neben den Molekülen des Lösungsmittels keine andern Molekülarten vorkommen als die normalen nichtleitenden und die in einer einzigen bestimmten Weise dissociirten leitenden Moleküle (Ionen) des gelösten Stoffes. Sobald diese Bedingung nicht erfüllt ist, giebt die Leitfähigkeit allein keinen Aufschluss über die Concentration der einzelnen Molekülarten. Aber in manchen Fällen lässt sich, wie Nernst gezeigt hat, letztere direkt auf thermodynamischem Wege, durch Löslichkeitsversuche (§ 183) bestimmen, und in der That hat A. Noyes (231) nachgewiesen, dass dann das Dissociationsgesetz in befriedigender Weise Gültigkeit besitzt. So ergaben sich für gelösten Chlorwasserstoff bei abnehmender Verdünnung aus den Löslichkeitsversuchen bedeutend kleinerer Werthe des Dissociationsgrades, als aus der Leitfähigkeit unter der Voraussetzung folgen würde, dass nur die Moleküle HCl, H, Cl in der Lösung vorhanden sind.

Der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad ist von Arrhenius (232) durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten an solchen Elektrolyten,

die dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz folgen, festgestellt und mit der VAN'T HOFF'schen Gleichung § 176 verglichen worden, welche aus der Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Temperatur die Wärmetönung bei der elektrolytischen Dissociation zu berechnen gestattet. (Vergl. unten § 182).

181. Zwei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen. Hier sind durch 2 Variable, z. B. durch Temperatur und Druck, oder durch eine Concentration und Temperatur oder Druck, beide Phasen bestimmt. Dieser vielfach untersuchte Fall lässt sich noch in 2 Abtheilungen scheiden, je nachdem nur eine der beiden Phasen beide Bestandtheile in merklichen Mengen enthält, oder beide Phasen dieselben enthalten.

1. Die erste Abtheilung umfasst zunächst das Gleichgewicht einer verdünnten Lösung neben dem dampfförmigen oder festen reinen Lösungsmittel; hier liefert die Gleichung (II) in Verbindung mit den Gleichungen § 176 die RAOULT-VAN'T HOFF'schen (233) Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung, Dampfspannungsverminderung und Siedepunktserhöhung verdünnter Salzlösungen, welche die Gesammtzahl der gelösten Moleküle unmittelbar zu berechnen gestatten, falls die Schmelzwärme, der Dampfdruck bezw. die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels bekannt ist. Bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation behalten diese Gesetze ihre Bedeutung auch für Elektrolyte und haben dadurch ARRHENIUS (234) zur Bestimmung des Dissociationsgrades gedient. Ferner gehört hierher das Gleichgewicht einer Flüssigkeit, welche, selber nicht flüchtig, ein berührendes Gas in geringem Betrage absorbirt enthält, sowie das einer schwer löslichen festen Substanz neben gesättigter Lösung. Was diese Fälle von den vorigen unterscheidet, ist, dass derjenige Bestandtheil, welcher in einer Phase allein vorkommt, in der andern nicht als Lösungsmittel, sondern als gelöster Stoff auftritt. Daher gilt hier statt der Gleichung (II) die Gleichung (I), welche in Verbindung mit den Sätzen § 176 die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck durch die Volumenänderung (Absorptionsgesetz der Gase von HENRY und BUNSEN) und von der Temperatur durch die Wärmetönung (Gesetz der Lösungswärme von VAN'T HOFF) berechnen lässt.

2. Die zweite Abtheilung enthält besonders den Fall der Verdampfung einer verdünnten Lösung, wenn sowohl das Lösungsmittel als auch der gelöste Stoff flüchtig ist. Entsprechend der variablen Zusammensetzung der beiden Phasen bestehen hier für das Gleichgewicht 2 Bedingungen, eine für die Verdampfung des gelösten Stoffes, eine für die des Lösungsmittels, die aus den Gleichungen (I) bezw. (II) abzuleiten sind. Auch hier ergiebt sich ein Unterschied, je nachdem der in der Flüssigkeit als gelöster Stoff enthaltene Bestandtheil im Dampfe mit kleiner (235) oder mit endlicher Concentration auftritt. Der letztere Fall ist besonders ausführlich von NERNST (236) behandelt worden.

182. Drei unabhängige Bestandtheile in einer Phase. Dieser Fall wird u. A. verwirklicht bei der gegenseitigen Einwirkung zweier in wässriger Lösung befindlicher Elektrolyte. Das Gleichgewicht ist bedingt durch die Gültigkeit der Gleichung (I) für alle möglichen Reactionen der verschiedenen Molekülarten, einschliesslich der Ionen; auf sie hat ARRHENIUS (237) seine »Theorie isohydrischer Lösungen« gegründet. Daraus ergiebt sich, dass zwei in verdünnten Lösungen befindliche ein gemeinsames Ion enthaltende Säuren oder Basen bei der Vermischung der Lösungen ihren Dissociationszustand nicht ändern (isohydrisch sind), wenn die Concentration des gemeinsamen Ions in beiden Lösungen die nämliche ist. Andernfalls erleidet derjenige Stoff, in welchem die Concen-

ration jenes Ions geringer ist, durch die Vermischung einen Rückgang, der andere eine Vermehrung der Dissociation. — Bei der Vermischung einer sauren mit einer basischen Lösung tritt dagegen durch die Vereinigung der H-Ionen mit den HO-Ionen zu H_2O-Molekülen eine beträchtliche Veränderung des Zustandes, verbunden mit Wärmeentwicklung auf, die für die Bildung jedes H_2O-Moleküls 137 K beträgt (§ 108) (238). Auch in diesem Fall regelt sich das eintretende Gleichgewicht nach der Gleichung (I). Da die Wärmetönung bei der elektrolytischen Dissociation anderer Moleküle in wässriger Lösung häufig gegen die der H_2O-Moleküle gering ist, so erklärt sich die übereinstimmende Wärmeentwicklung 137 K. bei der Neutralisation einbasischer Säuren. Jede Abweichung der beobachteten Neutralisationswärme von dieser Zahl lässt auf andere mit Wärmetönung verbundene chemische Umwandlungen schliessen; doch ist dieser Schluss, ebenso wie der von der elektrischen Leitfähigkeit auf den Dissociationsgrad (§ 180) im Allgemeinen nicht eindeutig. Den Einfluss der Dissociationswärmen der gelösten Moleküle auf die Wärmetönung bei der Neutralisation und ihren Zusammenhang mit der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur hat ARRHENIUS a. a. O. (§ 180) untersucht.

183. Drei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen. Der specielle Fall, dass nur die eine Phase alle 3 Bestandtheile, die andere dagegen nur einen einzigen Bestandtheil enthält, findet sich verwirklicht bei der hauptsächlich von NERNST (239) untersuchten Frage nach der Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes in einem Lösungsmittel, das einen dritten Stoff in geringer Menge beigemischt enthält. Hier gilt die Gleichung (I), welche besagt, dass die Concentration der normalen Moleküle, welche das Salz in der gesättigten Lösung (z. B. Silberacetat in Wasser) bildet, durch Temperatur und Druck vollkommen bestimmt und insbesondere unabhängig ist von dem Vorhandensein eines dritten Stoffes in der Lösung. Sobald also durch Beimischung eines dritten Stoffes (z. B. Natriumacetat) die Zahl der normalen Salzmoleküle in der Lösung geändert wird (nach § 182), muss sich eine entsprechende Verschiebung des Gleichgewichtszustandes ergeben. Diese Schlüsse sind von A. NOYES (§ 180) noch weiter verfolgt und durchgehend bestätigt worden.

Der allgemeine Fall, dass die eine Phase nur zwei, die andere alle drei Bestandtheile enthält, sowie der allgemeinste Fall, dass beide Phasen alle drei Bestandtheile enthalten, ist ausführlich von NERNST (240) behandelt worden, sowohl für zwei flüssige als auch für eine flüssige und eine feste Phase (Mischkrystalle isomorpher Körper.) Immer kann man die Gleichgewichtsbedingungen dadurch erhalten, dass man für jede einzelne Reaction, welche zwischen den verschiedenen (nichtdissociirten und dissociirten) Molekülarten möglich ist, die entsprechenden Umwandlungszahlen ν in die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (§ 175) einführt. Tritt noch eine dritte Phase hinzu, so sind nach der GIBBS'schen Regel alle Phasen allein durch Temperatur und Druck bestimmt, unabhängig von den angewandten Mengen der Bestandtheile.

184. Vier und mehr unabhängige Bestandtheile. Der allgemeine Fall des chemischen Gleichgewichts beliebiger Stoffe in einer verdünnten Lösung ist von ARRHENIUS (241) wesentlich nach der Gleichung (I) behandelt und nach vielen einzelnen Richtungen verificirt worden. Es ergiebt sich daraus u. A., dass in der Lösung jede überhaupt mögliche Molekülgattung immer auch in endlicher Menge vorhanden ist. Beim Hinzutritt anderer Phasen gilt dasselbe, so dass streng genommen in jedem System beliebiger Bestandtheile jede Phase als aus

sämmtlichen Bestandtheilen zusammengesetzt anzusehen ist. So z. B. enthält ein fester aus einer Lösung ausgefallener Stoff (Salz) auch einige Moleküle des Lösungsmittels beigemischt, u. s. w. Für manche theoretische Betrachtung ist diese Auffassung von Nutzen.

Lehrbücher der Thermochemie. BERTHELOT, Mécanique chimique, 2 Bde., Paris 1879. — J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, 4 Bde., Leipzig 1882—86. — A. NAUMANN, Lehr- und Handbuch der Thermochemie, Braunschweig 1882. — A. HORSTMANN, Theoretische Chemie, Braunschweig 1885. — DITTE, Anorganische Chemie, gegründet auf die Thermochemie (deutsch von BÖTTGER). Berlin 1886. — W. OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2 Bde., Leipzig 1885 u. 1887. 2. Aufl., 1. Bd., Leipzig 1891. — H. JAHN, Die Grundsätze der Thermochemie, Wien 1892. — Seit der Vollendung dieses Artikels erschien: W. OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2. Aufl., 2. Bd., 1. Thl. Leipz. 1893. — W. NERNST, Theoretische Chemie, Stuttg. 1893. — J. J. VAN LAAR, die Thermodynamik in der Chemie, Leipz. 1893.

MAX PLANCK.

Thiazole.[*]) Azole werden alle diejenigen stickstoffhaltigen Verbindungen vom Typus des Pyridins genannt, in welchen eine Doppelmethingruppe $(CH)_2$ des Pyridinringes durch ein anderes zweiwerthiges Radikal (R)'' ersetzt ist. Die einfachsten Azole entsprechen also der Formel $(CH)_3R''N$.

Das Radikal (R)'' ist durch Sauerstoff, Imid, Schwefel oder Selen ersetzbar. Man unterscheidet demnach

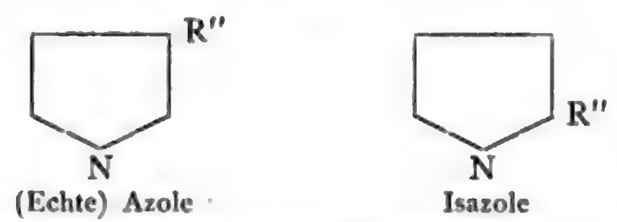
Oxazole (Furazole)	C_3H_3ON	Imidazole	$C_3H_3(NH)N$
Thiazole	C_3H_3SN	Selenazole	C_3H_3SeN

Diese Körper können auch als Furfurane, Pyrrole, Thiophene und Selenophene aufgefasst werden, in welchen nach der bekannten Ableitung des Pyridins vom Benzol eine Methingruppe durch Stickstoff vertreten wird. Die Azole vereinigen demnach die Eigenschaften der letztgenannten Körper mit denjenigen des Pyridins.

Die Azole existiren in zwei isomeren Reihen, je nachdem das Radikal (R)'' eine mit dem Stickstoff des Ringes nicht in Verbindung stehende, oder eine demselben benachbarte Doppel-Methingruppe vertritt. Die zur ersten Kategorie gehörenden Körper nennt man schlechthin Azole oder echte Azole, weil sie besser bekannt und leichter zugänglich sind, als die Körper der zweiten Kategorie, die sogenannten Isazole.

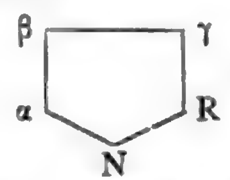
---

*) 1) LADENBURG, Ber. d. D. chem. Ges. 25, pag. 2394 2) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 31. 3) HANTZSCH, Ann. Chem. 250, pag. 262. 4) POPP, Ann. Chem. 250, pag. 274. 5) POPP, Ann. Chem. 250, pag. 275. 6) SCHATZMANN, Ann. Chem. 261, pag. 13. 7) POPP, Ann. Chem. 250, pag. 275. 8) POPP, Ann. Chem. 250, pag. 277. 9) SCHATZMANN, Ann. Chem. 261, pag. 13. 10) WALKERS, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, pag. 319. 11) SCHATZMANN, Ann. Chem. 250, pag. 11. 12) SCHATZMANN, Ann. Chem. 250, pag. 10. 13) SCHATZMANN, Ann. Chem. 250, pag. 12. 14) TSCHERNIAC u. HELLON, Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 348. 15) ARAPIDES, Ann. Chem. 249, pag. 21. 16) HANTZSCH u. WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 3127. 17) ARAPIDES, Ann Chem. 249, pag. 22. 18) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 297. 19) HANTZSCH u. WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 3130. 20) ARAPIDES, Ann. Chem. 249, pag. 16. 21) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 249. 22) SCHATZMANN, Ann. Chem. 261, pag. 17. 23) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 250. 24) ARAPIDES, Ann. Chem. 249, pag. 28. 25) LANGE, Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 1594. 26) ARAPIDES, Ann. Chem. 249, pag. 23. 27) POPP, Ann. Chem. 250, pag. 279. 28) HANTZSCH, Ann. Chem. 250, pag. 271. 29) HANTZSCH, Ann. Chem. 250, pag. 265. 30) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 240. 31) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 254 u. 259. 32) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 261. 33) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 263. 34) HUBACHER, Ann.

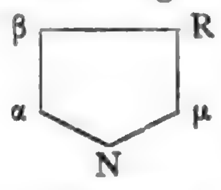


(Echte) Azole Isazole

Bei der Nomenclatur der substituirten Azole verfährt man ähnlich, wie beim Pyridin. Die Wasserstoffatome der Methingruppen werden in der Isoreihe vom Stickstoff aus mit α, β, γ bezeichnet:



Bei den echten Azolen liegen die Verhältnisse ein wenig anders. Diese enthalten zwei dem Stickstoffatom benachbarte, aber ungleichartige Methingruppen, von denen sich die eine dadurch auszeichnet, dass sie sich in der Mitte zwischen dem Stickstoff und dem Radikal (R)'' befindet. Diese wird als Mittel- oder Mesogruppe mit der Abkürzung *ms* oder μ bezeichnet:



Unter Thiazolen versteht man solche Azole, in welchen das Radikal R'' durch Schwefel repräsentirt wird. Es sind also Körper von der Formel $(CH)_3NS$, welche sich zum Pyridin verhalten, wie das Thiophen zum Benzol. Während die Chemie der echten Thiazole schon weit vorgeschritten ist, fehlen die Repräsentanten der Isoreihe bis jetzt noch ganz.

Von den Thiazolen, wie von den Azolen überhaupt, lassen sich, ähnlich wie von allen benzolähnlichen Substanzen, eine Reihe entfernterer Derivate durch Steigerung der Valenz des Azolkerns, d. h. durch Lösung doppelter Bindungen, ableiten. Man unterscheidet so:

1. Eigentliche Thiazole. Diese enthalten den unveränderten dreiwerthigen Thiazolkern $(C_3SN)'''$.

2. Thiazoline. Dies sind Dihydrothiazole oder allgemeine Derivate des fünfwerthigen Thiazolinkernes $(C_3SN)^V$, entsprechend den Pyrrazolinen, Pyrrolinen u. s. w.

Chem. 259, pag. 230. 35) ARAFIDES, Ann. Chem. 249, pag. 25. 36) POPP, Ann. Chem. 250, pag. 279. 37) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 234. 38) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 237. 39) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 245. 40) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 236. 41) HANTZSCH, Ann. Chem. 259, pag. 269. 42) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 231. 43) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 244. 44) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 39. 45) POPP, Ann. Chem. 250, pag. 279. 46) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 36. 47) TSCHERNIAC u. NORTON, Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 345. 48) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 37. 49) HANTZSCH u. WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 3121. 50) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 242. 51) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 47. 52) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 39. 53) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 40. 54) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 242. 55) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 47. 56) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 46. 57) S. GABRIEL u. PH. HEIMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 158. 58) S. GABRIEL, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 1144 59) S. GABRIEL, Ber. d. D. chem. Ges. 1889 pag. 1152. 60) PH. HIRSCH, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 967. 61) B. PRAGER, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 3001. 62) SCHATZMANN, Ann.

3. Thiazolidine. So werden die Tetrahydrothiazole oder allgemeine Derivate des siebenwerthigen Thiazolidinkerns $(C_3SN)^{VII}$, entsprechend den Piperidinen, Pyrrolidinen u. s. w. genannt.

Charakteristik der Thiazole:

Wenn man mit LADENBURG (1) diejenigen Körper, welche bei verschiedener Zusammensetzung gleiche physikalische und chemische Eigenschaften zeigen, isidiom nennt, so sind die Thiazolbasen im Vergleich zu den Pyridinbasen eines der eklatantesten Beispiele dafür.

Das Thiazol und seine alkylirten Homologen sind farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeiten, bezüglich des Geruches und der Löslichkeitsverhältnisse von den entsprechenden Pyridinbasen selbst bei direktem Vergleiche kaum zu unterscheiden. Auch die Thiazole werden von kaltem Wasser erheblich leichter aufgenommen als von warmem, so dass sich die kalt gesättigte Lösung der ersten Glieder schon bei Handwärme trübt.

Die Siedepunkte beider Basenreihen weisen ebenfalls nur geringe Differenzen auf. Die Glieder der Thiazolreihe sieden meist 2—3° höher als die entsprechenden Pyridinabkömmlinge. Die Mesoderivate sieden stets niedriger als die isomeren α-Derivate.

Auch in chemischer Hinsicht gleichen die Thiazole überaus dem Pyridin. Sie besitzen dieselbe geringe Neigung zur Bildung von Substitutionsprodukten, insbesondere zur Aufnahme negativer Gruppen. So sind sie gegen concentrirte Salpetersäure selbst in der Hitze fast unempfindlich. Mit Halogenen treten sie zu losen Additionsprodukten zusammen, die bei der grossen Aehnlichkeit mit den entsprechenden Pyridinderivaten auch entsprechende Formeln besitzen, z. B. $C_3H_3SN\cdot Br_2$. Dieselben werden beim Kochen mit Wasser nur sehr langsam unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt. Dagegen werden viele Thiazole, besonders Alkylthiazole, durch chlorsaures Kali und Salzsäure total verbrannt.

Wie die Pyridine, reagiren die Thiazole selbst neutral, ihre Salze sauer. Jedoch zeigen beide Salzreihen auch erhebliche Unterschiede. Mit einigen Schwermetallsalzen geben die freien Thiazole zum Theil ähnliche Doppelverbindungen, wie sie für das Pyridin charakteristisch sind. Dagegen sind die Quecksilberchloriddoppelsalze beider Gruppen wesentlich von einander verschieden. Diejenigen der meisten Pyridinbasen sind schwer löslich und vorzüglich zur Isolirung der betreffenden Glieder geeignet, die der Thiazolreihe sind indess stets

Chem. 261, pag. 8. 63) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 110. 64) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 112. 65) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 113. 66) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 116. 67) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 118. 68) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 119. 69) NÄF, Ann Chem. 265, pag. 123. 70) HANTZSCH u. WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 3122. 71) HANTZSCH u. WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 3123. 72) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 49. 73) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 126. 74) NÄF, Ann. Chem. 265, pag. 127. 75) TRAUMANN, Ann. Chem. 249, pag. 51. 76) PAWLEWSKI, Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 404. 77) SCHATZMANN, Ann. 261, pag. 14. 78) B. PRAGER, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 2991. 79) B. PRAGER, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 2997. 80) B. PRAGER, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 2999. 81) B. PRAGER, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 3000. 82) S. GABRIEL, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 1140. 83) S. GABRIEL, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 1148. 84) S. GABRIEL, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 2985. 85) PH. HIRSCH, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 965. 86) PH. HIRSCH, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 972. 87) PH. HIRSCH, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 972. 88) PH. HIRSCH, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 973. 89) SALOMON, Ber. d. D. chem. Ges. 1893, pag. 1327.

leicht löslich und fallen überhaupt nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Quecksilberchlorid aus der concentrirten Lösung der salzsauren Salze. Jedoch zeigt sich auch hier eine gewisse Aehnlichkeit, indem auch in der Thiazolreihe Salze von der Formel $R \cdot HCl \cdot HgCl_2$ existiren.

Jodalkyl-Additionsprodukte der Thiazole entstehen unter denselben Umständen, wie diejenigen der Pyridine; dagegen tritt beim Erwärmen der ersteren mit concentrirtem Alkali nicht der für die letzteren typische stechende Geruch nach Hydroxylbasen auf. Die Alkylthiaziliumjodide sind gegen Kali minder empfindlich und liefern sodann unter Verharzung nur Alkylamine.

Abweichend von den Alkylpyridinen und Alkylthiophenen haben sich bis jetzt die Alkylthiazole nicht zu Carbonsäuren oxydiren lassen. Sie werden von Kaliumpermanganat unter vollständiger Zersetzung angegriffen. Jedoch ist es gelungen, Thiazolcarbonsäuren aus synthetisch erhaltenen Estern darzustellen. Diese Säuren bilden mit Mineralsäuren keine Salze, was im Vergleich zum Pyridin auf die schwächer positive Natur des Thiazolringes hinweist.

Zum Unterschied von den Thiophenen geben die Thiazole weder mit Isatin, noch mit Phenantrenchinon und Schwefelsäure die bekannten Farbenreactionen.

Allgemeine Darstellungsweisen der Thiazole:

1) Thioharnstoff condensirt sich mit α-halogenisirten Ketonen, resp. Aldehyden glatt unter Austritt von 1 Mol. H_2O und 1 Mol. HCl zu Amidoderivaten des Thiazols (2).

Der Verlauf der Condensation ist folgender:

```
  CH₂·Cl     SH                 HC———————S
   |      +  |      = H₂O +     ||       |
R·CO         C·NH₂              R·C      C·NH₂·HCl
          HN=                      \    //
                                     N
```

2) Monalkylthiazole und Dialkylthiazole entstehen durch Condensation geschwefelter Säureamide mit α-Chloraldehyden, resp. α-Chlorketonen (3).

```
 CH₂—Cl       SH              CH ——S
  |        +  |      =         ||     |
  |           C·CH₃     CH₃·C       C·CH₂·HCl + H₂O
CH₃·CO    NH₂=                 \   /
                                 N
Chloraceton   Thiacetamid    αμ-Dimethylthiazol
```

```
                    HC———————S
Thiazol, C₃H₃SN,    ||       |   .
                    HC       CH
                      \     //
                         N
```

Darstellung. 10 Grm. Amidothiazol (s. u.) werden, fein gepulvert, unter guter Kühlung in ein erkaltetes Gemisch von 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 10 Grm. Wasser eingetragen. Dann wird die Lösung mit gasförmiger salpetriger Säure gesättigt, von einem Ueberschuss der letzteren durch einen kräftigen Luftstrom befreit und portionenweise in 300 Grm. siedenden Alkohol von etwa 98% eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaction wird der Alkohol entfernt, die gebildete Aethylschwefelsäure durch wiederholtes Eindampfen zerstört, von harzartigen Produkten abfiltrirt, das dunkle Filtrat erst mit Kali, dann mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat wird das Thiazol durch Kali abgeschieden, über geschmolzenem Aetzkali scharf getrocknet und zweimal destillirt (4).

Etwas bessere Ausbeute erhält man, wenn man je 10 Grm. salzsaures Amidothiazol in

300 Grm. 98 proc. Alkohol löst, zum Sieden erhitzt, allmählich eine 20 proc. Lösung von Aethylnitrit in Alkohol zusetzt und im Uebrigen das soeben beschriebene Verfahren einschlägt (5).

2. Bromthiazol (s. u.) wird in Eisessig gelöst und mit kleinen Portionen Zinkstaub so lange versetzt, bis die Anfangs heftige, durch Kühlen zu mässigende Reaction nicht mehr auftritt. Hierauf wird filtrirt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt (6). — Chlorthiazol lässt sich auf dieselbe Weise reduciren, nur ein wenig schwerer, da man die Reaction durch gelindes Erwärmen einleiten und zu Ende führen muss (6).

Das Thiazol bildet eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige und hygroskopische, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Es reagirt neutral, mischt sich mit allen üblichen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss und brennt mit bläulicher, nicht russender Flamme. Der Siedepunkt liegt bei 115° unter 717 Millim. Druck, bei 116·8 (corr.) Das specifische Gewicht beträgt bei 17° 1·1998, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur; 1·1979, bezogen auf Wasser von 4°. — Der Geruch ist von dem des Pyridins nicht zu unterscheiden (7).

Nach den elektrischen Messungen WALKERS ist es erheblich schwächer positiv als Pyridin (10). Es verflüchtigt sich beim Kochen der salzsauren Lösung (11).

Salze. Das Chlorhydrat bildet kleine, zerfliessliche Prismen (7).

Das Platindoppelsalz, $(C_3H_3SN)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisirt in flachen, kurzen Prismen, welche oft Zwillingsbildungen zeigen. In kaltem Wasser schwer, in heissem und Alkohol leicht löslich; verliert sein Krystallwasser bei 110° und zersetzt sich gegen 250° (7). Nach SCHATZMANN schöne Krystallschuppen, die zwischen 275° und 280° verkohlen, ohne zu schmelzen (9).

Das Golddoppelsalz, $C_3H_3SN \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Voluminöser Niederschlag aus salzsaurem Thiazol und Goldchlorid. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; krystallisirt aus letzterem in kleinen Prismen, deren Zersetzungsschmelzpunkt bei 248—250° liegt (7).

Das Pikrat, $C_3H_3SN \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, schwer löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 151° (7).

Quecksilberdoppelsalze: $C_3H_3SN \cdot HCl \cdot HgCl_2$, krystallisirt auf Zusatz gesättigter Mercurichloridlösung zu salzsaurem Thiazol in langen, seideglänzenden, nicht sehr leicht löslichen Nadeln vom Schmp. 103—104°.

$C_3H_3SN \cdot HgCl_2$ entsteht als dicke, undeutlich krystallinische, in Wasser schwer lösliche Fällung durch Zusatz von freiem Thiazol zur Mercurichloridlösung. Schmp. 202—204°.

Ein drittes Doppelsalz vom Schmp. 142° entsteht beim Verdunsten der salzsauren Lösung dieser Doppelverbindung.

Mit Kupfersulfat, Zinnchlorid und anderen Metallsalzen bildet Thiazol ähnliche, theilweise gut krystallisirende Doppelsalze wie Pyridin.

Thiazoljodmethylat (8).

Halogenthiazole.

μ-Chlorthiazol, C_3H_2ClSN,

```
HC——S
‖    |
HC   CCl
  \\ //
    N
```

Darstellung. Salzsaures Amidothiazol (s. u.) wird in concentrirter wässriger Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, unter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nach Ausscheidung des Diazokörpers und Zusatz von überschüssiger concentrirter Salzsäure einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Soda alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein schweres Oel von grosser Flüchtigkeit und starkem Thiazolgeruch übergeht. Das Destillat wird mit Potasche völlig ausgesalzen, mit Aether aufgenommen, mit geglühter Potasche getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers fractionirt (12).

Farbloses Oel, neutral reagirend, schwerer als Wasser, vom Siedep. 144 bis 145°. In Wasser, wie verdünnten Säuren wenig löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Der Ge-

ruch ist derselbe, wie der des Thiazols. Durch Erwärmen wird es aus saurer Lösung vollständig ausgetrieben. Es hält das Chlor nur lose gebunden und giebt bei längerem Kochen mit Wasser langsam Salzsäure ab. Es vermag keine krystallisirten einfachen Salze zu bilden (12).

Das Platindoppelsalz, $(C_3H_2NSCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet ein in Alkohol schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Pulver. Es ist sehr unbeständig und giebt an der Luft, schneller über Schwefelsäure, Chlorthiazol ab.

μ-Bromthiazol,

HC——S
‖ |
HC CBr
\\ //
N

, wird auf dieselbe Weise, wie Chlorthiazol mittelst concentrirter Bromwasserstoffsäure erhalten (13).

Seine Eigenschaften sind bis auf den Siedepunkt, der bei 171° liegt, fast durchgängig dieselben, wie die des Chlorthiazols.

Das Platindoppelsalz, $(C_3H_2NSBr \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist unbeständig und schmilzt unter Aufschäumen bei 197°.

Oxythiazole.

α-Methyl-μ-oxythiazol,

HC——S
‖ |
$CH_3 \cdot C$ C·OH
\\ //
N

, zuerst von TSCHERNIAC und HELLON (14) aus Rhodanbarium und Chloraceton in unreinem Zustande erhalten (15) und als Rhodanaceton beschrieben. HANTZSCH und WEBER (16) erkannten die Thiazolnatur der Base und erhielten dieselbe als weisse Nädelchen vom Schmp. 98°. ARAPIDES (14) untersuchte das Produkt der Einwirkung von Rhodanbarium auf Chloraceton näher, aber erst WOHMANN (18) fand eine glatte Darstellungsweise des Körpers aus Methyloxythiazolcarbonsäure (s. u.) und hatte die Base zuerst in reinem Zustande in Händen.

Grosse, glänzende Nadeln. Schmp. 102° (18). In Alkohol, Aether, Wasser leicht löslich; mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, geruchlos, neutral reagirend (16).

Derivate: Anilido-Methylthiazol, $CH_3 \cdot C_3HNS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Sternförmig angeordnete Rosetten, in heissem Wasser spärlich, leicht in Säuren löslich. Schmp 117° (19).

p-Toluido-Methylthiazol, $CH_3 \cdot C_3HNS \cdot NH \cdot C_7H_7$. Schmp. 125° (19).

Mit 1 Mol. Metaphenylendiamin treten 2 Mol. Methyloxythiazol zusammen zu einem Körper, welcher weisse, luftbeständige Krystalle vom Schmp. 152° bildet (19).

α-Phenyl-μ-oxythiazol,

HC——S
‖ |
$C_6H_5 \cdot C$ C·OH
\\ //
N

, von ARAPIDES (20) aus Rhodanacetophenon und kochender verdünnter Salzsäure, von HUBACHER (21) aus Xanthogenamid und Bromacetophenon dargestellt.

Seideglänzende Nadeln vom Schmp. 204°. In Wasser, Alkohol, Aether, Natron in der Kälte, in Ammoniak beim Erwärmen löslich, durch Säuren unverändert aus alkalischer Lösung fällbar. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen zwei Körper vom Schmp. 206 und 98°. Ersterer ist in Aether schwer, letzterer leicht löslich. Jener stellt ein

Phenyloxychlorthiazol,

C·Cl——S
‖ |
$C_6H_5 \cdot C$ C·OH
\\ //
N

, dar, das in Natronlauge löslich

und aus dieser Lösung durch Säuren fällbar ist. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht wieder Phenyloxythiazol (21).

Die Natur des bei 98° schmelzenden Körpers ist nicht genügend festgestellt (22). Er liefert bei der Reduction ebenfalls Phenyloxythiazol, beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure Benzoësäure (22).

v-Aethyl-α-Phenyl-μ-ψ-oxythiazol,

```
   HC ────── S
   ‖         |
C6H5·C       CO
    \       /
     N·C2H5
```

, entsteht aus dem Phenyloxythiazol durch Einwirkung von Jodäthyl (23). Farblose, blättrige Krystalle vom Schmp. 71°.

v-Methyl-ψ-Dioxythiazol (ψ-Dioxythiazol-Methyläther), $C_4H_5SNO_2$,

```
H2C ────── S
 |         |
CO         CO
  \       /
     N
     |
    CH3
```

, aus 1 Mol. Senfölessigsäure, 1 Mol. Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl (24).

Dickes, farbloses, über Schwefelsäure langsam erstarrendes, aber sehr leicht wieder zerfliessliches Oel von neutraler Reaction, in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether schwieriger löslich. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Kohlensäure, Thioglycolsäure und Methylamin.

v-Phenyldioxythiazol,

```
H2C ────── S
 |         |
CO         CO
  \       /
     N
     |
    C6H5
```

, von LANGE aus Diphenylthioharnstoff dargestellt (25).

Alkyl- und Phenylthiazole.

α-Methylthiazol, C_4H_5SN,

```
   HC ────── S
   ‖         |
CH3·C        CH
    \       /
       N
```

. Aus α-Methyl-μ-oxythyazol (pag. 651) durch Destillation über Zinkstaub erhalten (26). Besser stellt man es dar, wenn man das Condensationsprodukt von Thioharnstoff und Chloraceton, das Amidomethylthiazol (s. unten), in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure und hierauf mit siedendem Alkohol behandelt (27).

Farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von neutraler Reaction, im Geruch von α-Picolin nicht zu unterscheiden. Mischt sich mit Alkohol und Aether, sowie mit kaltem Wasser und wird aus wässriger Lösung durch Erwärmen ausgeschieden. Der Siedepunkt liegt bei 133—134° (26), bei 131—132° (27).

Salze. Chlorhydrat: zerfliesslich.

Platindoppelsalz, $(C_4H_5SN \cdot HCl)_2PtCl_4$. Prachtvoll orangerothe, klinorhombische Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 204°. In Wasser merklich, in Alkohol schwer löslich.

Golddoppelsalz. Zersetzungsschmelzpunkt 184—185°.

Pikrat. Sternförmig gruppirte Nädelchen aus warmem Alkohol. Schmp. 174°.

Quecksilberdoppelsalze. Aus der Lösung des salzsauren Salzes und einem grossen Ueberschuss von concentrirter Sublimatlösung entstehen Blättchen vom Schmp. 119°. — Aus Base und Sublimat entsteht eine Verbindung vom Schmp. 148°.

μ-Methylthiazol, C_4H_5SN, $\begin{array}{ccc} HC & — & S \\ \| & & | \\ HC & & C\cdot CH_3 \\ & N & \end{array}$. Aus Thiacetamid und Monochloracetal.

Darstellung. Berechnete Mengen von Monochloracetal und entwässerter Oxalsäure werden bis zum Aufhören der Gasentwicklung am Rückflusskühler im Oelbade auf 140° erhitzt und der Rückstand nach dem Erkalten mit der äquivalenten Menge von Thiacetamid gelinde erwärmt. Nach Beendigung der Reaction wird noch kurze Zeit bei 100° digerirt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, von harzigen Produkten filtrirt und aus dem Filtrat durch Alkali die Base abgeschieden. Man destillirt dann mit Wasserdampf, trocknet mit Kali und fractionirt (28).

Leicht bewegliche, mit kaltem Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit. Sie riecht genau wie α-Picolin. Ihr Siedep. liegt bei 126·5—127° unter 729 Millim. Druck, bei 127·5—128° (corr.)

Salze. Das Chlorhydrat und Bromhydrat bilden zerfliessliche Nadeln; ersteres riecht nach dem Eindunsten der sauren Lösung im Vacuum nach Thiazol.

Das Platindoppelsalz, $(C_4H_5NS\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet sechsseitige Platten oder flache Nadeln, die bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 145—146° und ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol.

Quecksilberdoppelsalze. Aus salzsaurer Lösung und überschüssigem Mercurichlorid entstehen anscheinend rhombische Säulen vom Schmp. 111—112°. Aus wässriger Lösung der Base fällt Sublimatlösung eine schwerlösliche Doppelverbindung vom Schmp. 154·5.

αμ-Dimethylthiazol, C_5H_7NS, $\begin{array}{ccc} HC & — & S \\ \| & & | \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & N & \end{array}$, aus Thiacetamid und Chloraceton im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH_2\cdot Cl \\ | \\ CH_3 - CO \end{array} + \begin{array}{c} HS \\ | \\ C - CH_3 \\ NH \!\!\diagup \end{array} = \begin{array}{ccc} & HC & — & S \\ & \| & & | \\ CH_3 - & C & & C - CH_3\cdot HCl \\ & & N & \end{array} + H_2O.$$

Darstellung. Man trägt portionenweise bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol — wegen Explosionsgefahr — Thiacetamid in das gelinde erwärmte Chloraceton ein. Nach Beendigung der Reaction säuert man mit Salzsäure an, filtrirt, scheidet die Base aus dem Filtrat mit Kali ab, trocknet und destillirt (29).

Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit von neutraler Reaction, die sich mit eiskaltem Wasser in jedem Verhältniss mischt, aber schon beim gelindesten Erwärmen massenweise ausgeschieden wird. Der Siedepunkt liegt bei 142·5—143 (Thermometer ganz in Dampf) unter 719 Millim. Druck, bei 144 bis 145·5 (corr.). Das specifische Gewicht beträgt bei 15° 1·0601. Die Base verbrennt mit blaugesäumter Flamme.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_7NS\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet ziemlich leicht lösliche, derbe Prismen und schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

Das Pikrat fällt in Form kleiner, kurzer Prismen. Schmp. 137—138°.

Quecksilberdoppelsalze. $C_5H_7NS\cdot HCl\cdot 4HgCl_2 + 4H_2O$, scheidet sich beim Versetzen der concentrirten salzsauren Lösung der Thiazolbase mit concentrirter Sublimatlösung in grossem Ueberschusse aus. Sehr leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 110°.

$C_5H_7SN\cdot 2HgCl_2$ entsteht beim Vermischen freier Dimethylthiazollösung mit Sublimatlösung als in kaltem Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslicher Niederschlag. Der Zersetzungsschmelzpunkt liegt bei 176—177°.

Ein Silbersalz entsteht aus freiem Dimethylthiazol und Silbernitrat in weissen, ziemlich leicht wasserlöslichen Nädelchen.

Dimethylthiazoljodmethylat. Aus Base und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur, rascher im Sonnenlicht, fast augenblicklich bei 100°. Prachtvolle, spiessförmige Krystalle, in Wasser leicht löslich, neutral reagirend, luftbeständig. Zersetzt sich langsam über 225°. Beim Erhitzen mit concentrirtem Kali wird es langsam zersetzt.

β-μ-Dimethylthiazol, C_5H_7NS,
$$\begin{array}{ccc} CH_3\cdot C & \text{———} & S \\ \| & & | \\ HC & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown N \diagup & \end{array}$$
, entsteht aus α-Chlorpropylaldehyd und Thioamid nach der Gleichung

$$\begin{array}{c} CH_3-CHCl \\ | \\ HCO \end{array} + \begin{array}{c} HS \\ | \\ C-CH_3 \\ HN \nearrow \end{array} = \begin{array}{ccc} CH_3\cdot C & \text{———} & S \\ \| & & | \\ HC & & C\cdot CH_3\cdot HCl \\ & \diagdown N \diagup & \end{array} + H_2O.$$

Darstellung. Man verdünnt Propylaldehyd mit trocknem Aether, suspendirt in dieser Lösung Bariumcarbonat und lässt Sulfurylchlorid tropfenweise unter eventueller Kühlung zutropfen. Zur Entfernung der sauren Produkte wird dann die ätherische Lösung mit Wasser und verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen und fractionirt. Das rohe, zwischen 60 und 150° siedende Destillat wird mit überschüssigem Thioamid ½ Stunde am Rückflusskühler erwärmt auf dem Wasserbade, dann mit verdünnter Salzsäure gekocht, filtrirt, mit Natron alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus dem mit Aether extrahirten Destillat erhält man durch Fractioniren die Base (30).

Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 148—150° unter 734 Millim. (corr. 148·9 bis 150·9°). Die Base ist in Wasser schwerer löslich als das isomere α-μ-Dimethylderivat, leicht löslich in Aether und Alkohol. Der Geruch ist pyridinähnlich.

Platindoppelsalz, $(C_5H_7NS\cdot HCl)_2PtCl_4$. Schöne Säulchen vom Schmp. 202°.

Pikrat. Kleine, gelbe Nädelchen vom Schmp. 166—167°, in Wasser schwer löslich.

αβμ-Trimethylthiazol, C_6H_9NS,
$$\begin{array}{ccc} CH_3\cdot C & \text{———} & S \\ \| & & | \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown N \diagup & \end{array}.$$

Aus α-Chlormethyläthylketon (31) und Thiacetamid im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{c} CH_3-CH\cdot Cl \\ | \\ CH_3-CO \end{array} + \begin{array}{c} HS \\ | \\ C-CH_3 \\ NH \nearrow \end{array} = \begin{array}{ccc} CH_3\cdot C & \text{———} & S \\ \| & & | \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3\cdot HCl \\ & \diagdown N \diagup & \end{array} + H_2O$$

In grösserer Reinheit lässt sich der Körper auf folgende Weise darstellen: Methyläthylketon wird in gut gekühlter, absolut ätherischer Lösung mit 1 Mol. Brom vorsichtig behandelt. Das Rohprodukt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, reagirt mit Thiacetamid schon in der Kälte. Nach Beendigung der Reaction kocht man mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches, filtrirt, scheidet die Base mit Soda ab, nimmt das sich ausscheidende Oel mit Aether auf, trocknet über Kali und fractionirt (31).

Farbloses, ziemlich flüchtiges Oel vom Siedep. 165—166° unter 717·5 Millim., (corr. 166·5—167·5°). Es reagirt neutral und riecht ganz ähnlich wie symmetrisches Collidin. Wasser löst in der Kälte ziemlich leicht, beim Erwärmen scheidet sich die Base wieder ölig ab. Das specifische Gewicht beträgt 1·0130 bei 16°.

Chlorhydrat. Krystallinische, concentrisch gruppirte Masse, zerfliesslich, nach freier Base riechend, Schmp. 173—174°.

Platindoppelsalz, $(C_6H_9NS \cdot HCl)_2PtCl_4$, prachtvolle, schöne orangerothe Prismen, die bei 252—233° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Golddoppelsalz, gelbe, zarte Nadeln vom Schmp. 155—156°.

Pikrat, schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 133°.

Quecksilberdoppelsalz. Aus salzsaurer Lösung der Base und viel Sublimat Täfelchen vom Schmp. 118—119°.

μ-Methyl-α-äthylthiazol, C_6H_9NS,

```
          HC ——— S
          ‖       |
   C2H5·C         C·CH3
           \    //
             N
```

. Aus Methylthiazylpropionsäureäther (s. u.) und Kalk (33).

Die Base, ein Oel, siedet bei 167—169° unter 719 Millim. Druck (corr. bei 169—171).

Platindoppelsalz, $(C_6H_9NS \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rothgelbe Prismen, die bei 182—183° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Golddoppelsalz fällt ölig.

Pikrat, schön ausgebildete citronengelbe Prismen vom Schmp. 114—115°.

Quecksilberdoppelsalz, Prismen vom Schmp. 138—139°.

α-Methyl-μ-aethylthiazol, C_6H_9NS,

```
          HC ——— S
          ‖       |
   CH3·C          C·C2H5
           \    //
             N
```

.

Aus Chloraceton und Thiopropionamid in Sinne folgender Gleichung:

```
       CH2Cl     HS              HC ——— S
        |    +   |          =    ‖       |              + H2O (34).
 CH3 — CO        C — C2H5    CH3·C       C·C2H5·HCl
              HN//                 \   //
                                     N
```

Farblose, pyridinähnliche Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser in der Kälte schwer löslich ist. Aus letzterer Lösung wird sie durch Erwärmen ausgeschieden. Der Siedepunkt liegt bei 159·5—160° unter 728·5 Millim. (corr, bei 160·6—161°).

Platindoppelsalz, $(C_6H_9NS \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, gelbrothe Kryställchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 177°.

α-Phenylthiazol, C_9H_7SN,

```
          HC ——— S
          ‖       |
   C6H5·C         CH
           \    //
             N
```

. Aus Phenyloxythiazol durch Destillation mit Zinkstaub (35) oder, bei weitem besser, aus α-phenylirtem Amidothiazol auf folgende Weise zu erhalten (36):

In den durch Vertheilung der Amidobase in concentrirter Schwefelsäure entstehenden Brei leitet man Stickstofftrioxyd, wodurch eine dickflüssige Lösung als Diazokörper entsteht. Diese geht beim Eintragen in siedenden Alkohol in eine tiefviolette Flüssigkeit über, welche auf Zusatz von überschüssigem Alkali mit Wasserdampf destillirt ein helles, in der Vorlage erstarrendes Oel liefert, das Phenylthiazol.

Das α-Phenylthiazol ist fest und lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°, der Siedepunkt bei 273° (corr.). Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem sowie in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Es besitzt einen diphenylaminähnlichen Geruch.

Chlorhydrat: Weisse Nadeln vom Schmp. 80°. Scheidet beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung einen Theil der Base ölförmig ab.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7NS\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Glänzende, lange Nadeln von bräunlich gelber Farbe, welche unzersetzt bei 196° schmelzen.

Golddoppelsalz, kleine Nadeln (aus Alkohol) vom Zersetzungsschmelzpunkt 174—175°. n Wasser fast gar nicht löslich.

Pikrat, Schmp. 164—165°.

Quecksilberdoppelsalz, lange, feine Nadeln vom Schmp. 152—153°.

μ-Phenylthiazol, C_9H_7NS,

```
HC——S
||    |
HC    C·C6H5
 \\  //
   N
```

Aus Thiobenzamid und Dichloräther dargestellt (37). Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

```
C2H5O·CHCl      HS                        HC———S
|          +    |      = C2H5OH +         ||       |            + HCl.
CH2Cl           C·C6H5                    HC       C·C6H5·HCl
            NH=                             \\   //
                                              N
```

Darstellung. Das Gemisch von Thiobenzamid und Dichloräther wird nach Zusatz von 1 Mol. Natriumacetat im Einschlussrohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt, das Produkt mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, aus dem sauren Filtrate durch Fällen mit Natron und Aufschütteln mit Aether die Base isolirt und fractionirt.

Farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem, eigenthümlichem Geruche. Der Siedepunkt liegt bei 266—268° unter 732 Millim. Druck (corr. bei 267 bis 269°).

Chlorhydrat, $C_9H_7NS\cdot HCl + 2H_2O$, bildet tafelförmige Krystalle vom Schmp. 61 bis 62°. Beim Uebergiessen mit Wasser wird augenblicklich die freie Base ölig abgeschieden.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7NS\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist gelb, mikrokrystallinisch, giebt das Krystallwasser bei 110° ab und schmilzt bei 174—175° unter Zersetzung.

Pikrat. Sehr feine, gelbe Nädelchen vom Schmp. 124—125°. In Wasser schwer, in heissem Weingeist leicht löslich.

α-μ-Diphenylthiazol, $C_{15}H_{11}NS$,

```
          HC———S
          ||     |
C6H5·HC          C·C6H5
      \\       //
          N
```

Aus Thiobenzamid und Bromacetophenon (38).

Farb- und geruchlose Blättchen vom Schmp. 92—93°. Siedepunkt über 360°. Sehr schwach basisch; zwar in Säuren löslich, allein die Salze können kaum rein erhalten werden, da sie beim Trocknen einen Theil der Säure verlieren.

αβμ-Triphenylthiazol, $C_{21}H_{15}NS$,

```
C6H5·C———S
||         |
C6H5·C     C·C6H5
    \\   //
      N
```

Aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoïn beim Erwärmen mit Alkohol (39).

Schön ausgebildete, farblose Prismen, welche bei 86—87° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol, ganz unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Säuren. Die basische Natur der Thiazole ist hier fast ganz verschwunden, was sich auch in dem Fehlen von Salzen ausdrückt.

α-Methyl-μ-Phenylthiazol, $C_{10}H_9NS$,

```
         HC———S
         ||     |
CH3·C           C·C6H
     \\       //
         N
```

Aus Thiobenzamid und Chloraceton (40).

Oel, welches bei 277·5—278° unter 724 Millim. Druck siedet (corr. bei. 278·8—279·3).

μ-Methyl-α-Phenylthiazol, $C_{10}H_9NS$,

$$\begin{array}{ccc} HC & \text{———} & S \\ \| & & | \\ C_6H_5\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown \; N \; \diagup & \end{array}$$

Aus Bromacetophenon und Thiacetamid (41).

Prachtvolle Krystalle vom Schmp. 68·5°. Siedep. 284° (corr.).

Chlorhydrat und Bromhydrat, in Wasser sehr schwer löslich und zersetzlich.

α-Phenyl-μ-aethylthiazol, $C_{11}H_{11}NS$,

$$\begin{array}{ccc} HC & \text{———} & S \\ \| & & | \\ C_6H_5\cdot C & & C\cdot C_2H_5 \\ & \diagdown \; N \; \diagup & \end{array}$$

Aus Thiopropionamid und Bromacetophenon (42).

Farbloses, angenehm blumenähnlich riechendes Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Nur sehr schwach basisch. Der Siedepunkt liegt bei 295° unter 729 Millim. (corr bei 296·2).

Bromhydrat, $C_{11}H_{11}NS\cdot HBr$. Weisse Nadeln vom Schmp. 68—70°. Verliert beim scharfen Trocknen über Schwefelsäure Bromwasserstoff und dissociirt partiell, mit Wasser zu sammengebracht.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NS\cdot HCl)_2PtCl_4$, hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, der bei 128—129° schmilzt und sich bei 170° zersetzt.

α-β-Diphenyl-μ-Methylthiazol, $C_{16}H_{13}NS$,

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\cdot C & \text{———} & S \\ \| & & | \\ C_6H_5\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown \; N \; \diagup & \end{array}$$

Aus Thiacetamid und Bromdesoxybenzoïn (43).

Farblose, sternförmig gruppirte, derbe Nadeln vom Schmp. 51—52°, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol.

Chlorhydrat. Schöne, weisse, derbe Krystalle vom Schmp. 96—97°, die schon durch kaltes Wasser zersetzt werden.

μ-Amidothiazole.

Die μ-Amidothiazole sind ein ausgezeichnetes Beispiel von Tautomerie; sie reagiren im Sinne zweier, durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome sich unterscheidenden Formeln:

$$1)\quad \begin{array}{ccc} HC & \text{———} & S \\ \| & & | \\ HC & & C\cdot NH_2 \\ & \diagdown \; N \; \diagup & \end{array} \qquad 2)\quad \begin{array}{ccc} HC & \text{———} & S \\ \| & & | \\ HC & & C:NH \\ & \diagdown \; N \; \diagup & \end{array}$$

Als echte, primäre Aminbasen im Sinne der ersten Formel lassen sie sich, gleich dem Anilin, diazotiren, was durch die Bildung von Thiazolfarbstoffen (44) und Ueberführung in freie Thiazole (45) dargethan ist.

Im Sinne der zweiten Formel verhalten sie sich bei der Einführung von Alkoholradicalen. Sowohl die so erhaltenen Monoalkyl- wie die Dialkylverbindungen leiten sich von der zweiten Formel ab.

Man unterscheidet:

1. Echte Monalkylamidothiazole, welche das Radical (R) am Stickstoff des Amids, also in der Seitenkette enthalten:

```
HC———S
‖    |
HC   CNHR
 \  //
   N
```

Dieselben entstehen aus Monalkylthioharnstoffen und Halogenketonen, entsprechend der Bildungsgleichung:

```
X·CHCl    HS          X·C———S
  |    +  |        =  ‖     |          + HCl + H₂O.
X·CO      C·NH·R      X·C   C·NH·R
       HN//              \ //
                          N
```

2. Iso-Alkylamidothiazole oder besser Imidoalkylthiazoline, welche das Alkoholradical am Stickstoff des Thiazolringes enthalten:

```
HC———S
‖    |
HC   C=NH
  \ /
   N
   |
   R
```

Dieselben entstehen durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf μ-Amidothiazole, bezw. aus symmetrischen Dialkylharnstoffen und Halogenketonen:

```
X·CO      HS          X·C———S
  |    +  |        =  ‖     |          + H₂O + HCl.
X·CHCl    C:N·R       XC    C:NR
     HN·R//             \  /
                         N
                         |
                         R
```

μ-Amidothiazol, Thiazylamin, $C_3H_4SN_2$,

```
HC———S
‖    |
HC   C·NH₂ .
 \  //
   N
```

Darstellung. Thioharnstoff (1 Mol.) in der 5fachen Menge Wasser gelöst und mit Dichloräther (1 Mol.) versetzt, wird am Rückflusskühler erwärmt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist. Dann kocht man bis zum Verschwinden des Chloracetaldehyds, scheidet die freie Base durch Natron ab, nimmt sie mit Aether auf und vertreibt letzteren, welcher ein schön krystallisirendes Produkt hinterlässt (46).

Gelbliche Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 90°. Die Base reagirt deutlich alkalisch, löst sich schwer in kaltem und heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Es haftet ihr hartnäckig ein schwacher Mercaptangeruch an.

Unter gewöhnlichem Druck destillirt sie nur unter sehr starker Zersetzung. Sie ist einsäurig und ihre Salze reagiren neutral.

Chlorhydrat, $C_3H_4SN_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet weisse, seideglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Platindoppelsalz, $(C_3H_4SN_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylverbindung. Blendend weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 203°.

Nitrat, grosse, weisse Krystalle (63).

α-Methyl-μ-Amidothiazol, Methylthiazylamin, $C_4H_6N_2S$,

$$\begin{array}{l} HC\text{———}S \\ CH_3\cdot C\quad\quad C\cdot NH_2 \\ \quad\quad N \end{array}$$,

wurde zuerst von TSCHERNIAC und NORTON aus Rhodanammonium und Chloraceton dargestellt und als »Rhodanpropimin« fälschlich aufgefasst (47). HANTSZCH und WEBER erkannten die Thiazolnatur des Körpers und stellten ihn in grösserer Reinheit dar (40), während ihn TRAUMANN (48) aus Thioharnstoff und Chloraceton erhielt.

Farblose, krystallinische Verbindung vom Schmp. 42°. Siedep. 136° unter 3—4 Centim. Druck, 231—232° bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung. Sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. An der Luft bräunt es sich und verharzt (TSCHERNIAC und NORTON).

Sulfocyanat, $C_5H_7N_3S_2$, schöne, voluminöse Krystalle von blassgelber Farbe, deren Schmelzpunkt bei 114—115° liegt. Zersetzungsprodukt oberhalb 175°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, weniger leicht in kaltem (TSCHERNIAC und NORTON).

Nitrat, $C_4H_6N_2S\cdot HNO_3$. Schöne farblose Nadeln vom Schmp. 183°. Zersetzt sich oberhalb 200° unter Detonation (TSCHERNIAC und NORTON).

Sulfat, $C_4H_6N_2S\cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine, weisse Nadeln (47).

Platindoppelsalz, $(C_4H_6N_2S\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraunes Pulver (47).

Acetylverbindung, $C_4H_5N_2S\cdot C_2H_3O$. Feine, seideartige, ausgezeichneten Diamantglanz besitzende Krystalle vom Schmp. 134°. Sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in Säuren oder kaustischen Alkalien löslich (47, 48). Giebt mit concentrirter Natronlauge eine Natriumverbindung:

$$\begin{array}{l} HC\text{———}S \\ CH_3\cdot C\quad\quad C\cdot N\begin{cases} COCH_3 \\ Na \end{cases} \\ \quad\quad N \end{array} + 8H_2O\ (49),$$

welche perlmutterglänzende Lamellen von stark alkalischer Reaction bildet.

β-Methyl-μ-Amidothiazol, $C_4H_6N_2S$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}S \\ HC\quad\quad C\cdot NH_2 \\ \quad\quad N \end{array}.$$

Darstellung. Das Rohprodukt aus Propylaldehyd und Sulfurylchlorid (vergl. die Darstellung von β-μ-Dimethylthiazol) wird mit überschüssigem Thioharnstoff ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Auszug mit Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterlässt beim Abdunsten eine schmierige, halbfeste Masse, aus welcher durch warmes Wasser die Base gewonnen wird (50).

Schwach gelb gefärbte, tafelförmige Krystalle von starker alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol, minder leicht in Aether, schwer in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 94—95°.

Platindoppelsalz bildet warzenförmige Krystallaggregate und schmilzt unter Zersetzung bei 181—182°.

α-Methyl-μ-Methylamidothiazol, $C_5H_8SN_2$,

$$\begin{array}{l} HC\text{———}S \\ CH_3\cdot C\quad\quad C\cdot NH\cdot CH_3 \\ \quad\quad N \end{array}.$$

Aus Methylthioharnstoff und Chloraceton (50).

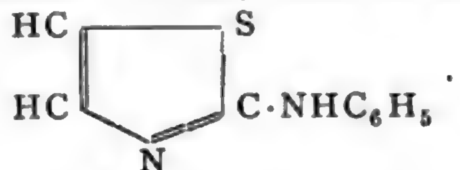
Im Vacuum erstarrendes Oel von stark alkalischer Reaction, äusserst hygroskopisch. Schmp. 42°.

Jodhydrat. Kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 136°. Ohne Krystallwasser.

Platindoppelsalz. Orangefarbene Tafeln, die sich bei 167° zersetzen.

Acetylverbindung. Weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 110°, schwer löslich in Wasser. Ohne Krystallwasser.

μ-Phenylamido-Thiazol, Thiazyl-Anilin, $C_9H_8N_2S$,



Aus Phenylthioharnstoff und Dichloräther (51).

Kleine, weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 126°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

α-Phenyl-μ-Amidothiazol, Phenylthiazylamin, $C_9H_8N_2S$,

HC——S, $C_6H_5\cdot C$ (=), $C\cdot NH_2$, N.

Aus Bromacetophenon und Thioharnstoff (52).

Grosse, gelbliche Prismen (aus Aether) vom Schmp. 147°. Schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Chlorhydrat. Weisse Nadeln, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

Platindoppelsalz. Gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

Acetylverbindung. Seideglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 208°. Schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser.

αβ-Diphenyl-μ-Amidothiazol, $C_{15}H_{12}N_2S$, $C_6H_5\cdot C$——S, $C_6H_5\cdot C$, $C\cdot NH_2$, N.

Aus Thioharnstoff und Bromdesoxybenzoïn (54).

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 185—186° (aus Alkohol). Leicht in Alkohol, schwer in Aether, nicht in Wasser löslich. Säuren lösen in der Kälte schwer, leichter beim Erhitzen.

Bromhydrat, $C_{15}H_{12}N_2S\cdot HBr$. Nadeln, welche bei 215—217° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in verdünnter Bromwasserstoffsäure.

α-Methyl-μ-Phenylamido-Thiazol, α-Methyl-Thiazyl-Anilin,

$C_{10}H_{10}SN_2$, HC——S, $CH_3\cdot C$, $C\cdot NH\cdot C_6H_5$, N.

Aus Phenylthioharnstoff und Chloraceton (55).

Kleine weisse Nadeln vom Schmp. 115° (aus Alkohol). Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240° Anilin ab.

α-Phenyl-μ-Methylamidothiazol, $C_{10}H_{10}SN_2$,

HC——S, $C_6H_5\cdot C$, $C\cdot NH\cdot CH_3$, N.

Aus Methylthioharnstoff und Phenacylbromid (56).

Grosse, gelbe Tafeln vom Schmp. 138° (aus Aether). In Wasser gar nicht,

in Alkohol ziemlich leicht löslich. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220° Methylamin ab.

Thiazoline.

Die vom Thiazol sich ableitenden beiden Dihydrothiazole sollen nach einem Vorschlage von S. GABRIEL (58) als n-Thiazolin und c-Thiazolin unterschieden werden.

1) HC—S, HC—CH$_2$, NH (Ring)
n-Thiazolin

2) H_2C—S, H_2C—CH, N (Ring)
c-Thiazolin

Eine schnelle und ausgiebige Darstellungsweise derselben hat neuerdings SALOMON (89) angegeben. Dieselbe beruht auf der direkten Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Acidylderivate bromirter Amine.

μ-Phenyl-c-thiazolin, C_9H_9NS, H_2C—S, H_2C—$C\cdot C_6H_5$, N (Ring).

Darstellung. 20 Grm. Thiobenzamid werden mit 200 Grm. Aethylenbromid unter Luftkühlung zu gelindem Sieden erhitzt. Unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung scheidet sich eine pulverige Masse aus. Nach dem Erkalten werden alle flüchtigen Produkte mit Wasserdampf abdestillirt, dann filtrirt man von geringen Harzmengen, übersättigt das Filtrat mit Alkali und treibt die sich abscheidenden Oeltropfen mit Wasserdampf über. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus und fractionirt den Rückstand des letzteren (57).

Schwach gelbliches, chinolinartig riechendes Oel, in Säuren leicht, in Basen nicht löslich. Siedep. 275—277°.

Platindoppelsalz, $(C_9H_9NS\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe krystallinische Fällung.

Pikrat. Lange, gelbe Nadeln aus Wasser, in dem es schwer löslich ist.

Die Base liefert bei der Oxydation mit Bromwasser Benzoyltaurin,

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot SO_3H \\ | \\ CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

μ-Mercapto-c-thiazolin, $C_3H_5S_2N$, CH_2—S, CH_2—$C\cdot SH$, N (Ring). Aus Bromäthylamin und Schwefelkohlenstoff (59).

Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 106—107°, die in Chloroform, Alkohol, warmem Benzol, Eisessig und heissem Wasser löslich sind. Säuren lösen nicht, fixe Alkalien leicht, Aether wenig, Schwefelkohlenstoff gar nicht.

Mit Brom oxydirt giebt die Base Taurin. Mit Jodmethyl und alkoholischem Kali entsteht

μ-Methylmercapto-c-thiazolin, $C_4H_7S_2N$, H_2C—S, H_2C—$C\cdot SCH_3$, N (Ring).

Oel, ohne Rückstand bei 216—217° siedend, mit blauer, nicht leuchtender Flamme brennend. Der Geruch ist süsslich und erinnert an Chinolin. Das Oel ist in Alkalien nicht, in Säuren leicht löslich und giebt ein schön krystallisirtes Platindoppelsalz, Pikrat und Golddoppelsalz.

Bei der Oxydation mit Brom entsteht Taurin und Methansulfosäure (59).

μ-Mercapto-β-Methyl-c-thiazolin, $C_4H_7NS_2$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\text{———}S \\ \quad | \qquad\quad | \\ H_2C\quad\quad C\cdot SH \\ \qquad\; N \end{array}$$

Aus β-Brompropylamin und Schwefelkohlenstoff (60).

Lange, weisse Nadeln (aus heissem Wasser), die bei 82° schmelzen. Leicht in heissem Wasser und fixen Alkalien löslich, unlöslich in Säuren.

μ-Methylmercapto-β-Methyl-c-thiazolin, $C_5H_9S_2N$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\text{———}S \\ \quad | \qquad\quad | \\ H_2C\quad\quad C\cdot S\cdot CH_3 \\ \qquad\; N \end{array}$$

Unangenehm riechendes, farbloses Oel vom Siedep. 216—218°.

Aethyläther. Farblose, übel riechende Flüssigkeit vom Siedep. 228—229°.

Propyläther. Wasserhelles Liquidum von höchst unangenehmem Geruch. Siedep. 246 bis 248° (60).

β-Methyl-μ-o-tolylthiazolin, $C_{11}H_{13}NS$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\text{———}S \\ \quad | \qquad\quad | \\ H_2C\quad\quad C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \qquad\; N \end{array},$$

aus β-Brompropyl-o-toluylamid und Phosphorpentasulfid (89).

Chinolinartig riechendes Oel, von beissendem, brennendem Geschmack, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Siedep. 284—295° (?) unter 755·5 Millim.

Pikrat, $C_{11}H_{13}NS\cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 135—136°.

β-Methyl-μ-p-tolylthiazolin, $C_{11}H_{13}NS$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\text{———}S \\ \quad | \qquad\quad | \\ H_2C\quad\quad C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \qquad\; N \end{array},$$

aus Phosphorpentasulfid und β-Brompropyl-p-toluylamid (89).

Schwachgelb gefärbtes Oel vom Siedep. 295—295·5° (Bar: 757·6 Millim.).

Platindoppelsalz: $(C_{11}H_{13}NS\cdot HCl)_2$, schmilzt unter Zersetzung bei 175—176°.

Pikrat, $C_{11}H_{13}NS\cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 140—141°.

Bichromat. Rothes Oel.

μ-α-Naphtylamido-β-Methyl-c-thiazolin,
n-α-Naphtylpropylen-ψ-thioharnstoff, } $C_{14}H_{14}SN_2$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\text{———}S \\ \quad | \qquad\quad | \\ H_2C\quad\quad CN\!\!<^{H}_{C_{10}H_7} \\ \qquad\; N \end{array}.$$

Aus s-Allyl-α-Naphtylthioharnstoff und concentrirter Salzsäure (61).

Sehr deutlich ausgebildete rhombische Täfelchen vom Schmp. 134°. Leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol, schwerer in Aether löslich, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Platindoppelsalz, orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der bei 205—206° unter Aufschäumen schmilzt.

Pikrat. Längliche, rechteckige Stäbchen vom Schmp. 192°.

μ-Nitrosoïmido-n-thiazolin oder Diazothiazolhydrat, $C_3H_3SON_3$

```
HC———S                    HC———S
‖    |          oder      ‖    |
HC   C=N—NO               HC   C—N=NOH,
  \ /                       \ //
   N                         N
   H
```

wurde bereits von SCHATZMANN (62) beobachtet, aber erst von NÄF (63), wenn auch nicht ganz rein, isolirt.

Darstellung. Salpetersaures Amidothiazol (s. pag. 658) wird, in möglichst wenig Wasser gelöst und auf —10° abgekühlt, tropfenweise mit einer ebenfalls gekühlten, ganz concentrirten Lösung von Natriumnitrit versetzt. Beim Umschütteln fallen orangerothe Flocken, die unter Eiskühlung filtrirt, abgepresst und im Exsiccator getrocknet werden. Eine weitere Reinigung ist nicht möglich.

Amorphes, orangerothes Pulver, in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser. Sowohl in nassem wie in trocknem Zustande zersetzt es sich. Letzteres tritt auch beim Erhitzen auf 140° unter Verpuffung ein. Verdünnte Säuren lösen unter Gasentwicklung und Bildung harzartiger Produkte. Concentrirte Salz- und Bromwasserstoffsäure führen in Chlor- und Bromthiazol über.

Mit Resorcin entsteht

Thiazol-Azo-Resorcin, $C_9H_7N_3SO_2$,

```
   N                 HO
 /   \            /     \
|     >—N=N—     |       >OH.
 \   /            \     /
   N
```

Dieses bildet braune, kupferartig glänzende Nadeln, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich sind. In wässrigem Ammoniak lösen sie sich mit dunkelrother Farbe leicht auf (53).

Phenol liefert einen gelben, α- und β-Naphtol braune Farbstoffe (53).

μ-Imido-ν-Methyl-n-thiazolin, $C_4H_6N_2S$,

```
HC———S
‖    |
HC   C:NH,
  \ /
   N
   CH3
```

entsteht beim Erhitzen von Amidothiazol und Jodmethyl mit wenig Methylalkohol im Einschlussrohr auf 130° (64).

Hellbraunes, äusserst hygroskopisches Oel von stark alkalischer Reaction. Löst sich in Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen.

Chlorhydrat. Grosse, sehr leicht lösliche Tafeln vom Schmp. 97°.

Platindoppelsalz. Schwer löslich.

Jodhydrat, $C_4H_6SN_2 \cdot HJ$, bildet weisse, luftbeständige Blätter vom Schmp. 175°, die sich allmählich bräunen.

μ-Methylimido-n-Thiazolin, $C_4H_6N_2S$,

```
HC———S
‖    |
HC   C=NCH3
  \ /
   N
   H
```

Entsteht aus Monomethylthioharnstoff und Dichloräther:

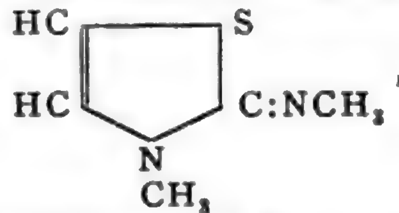
```
         CH2Cl     HS               HC———S
         |      +  |             =  ‖    |      +2HCl+C2H5OH
C2H5O—CHCl         C·NHCH3          HC   C:NCH3
                HN//                  \ /
                                       N
                                       H
```

Unangenehm riechendes, hellbraunes Oel, das bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zu spitzen, äusserst hygroskopischen Nadeln erstarrt

Chlorhydrat, $C_4N_2SH_6 \cdot HCl$, undeutlich krystallisirte Masse vom Schmp. 79—80°. Hygroskopisch.

Platindoppelsalz. Lange, spiessige Nadeln.

μ-Methylimido-ν-Methylthiazolin, Dimethylthiazolin, $C_5H_8N_2S$,



aus Dimethylthioharnstoff und Dichloräther (65).

Hygroskopisches Oel. Liefert krystallisirende Salze.

Chlorhydrat, $C_5H_8N_2S \cdot HCl$. Schmp. 222°.

μ-Nitrosoïmido-ν-Methyl-n-Thiazolin, $C_4N_3H_5SO$,

HC — S
HC   C:N·NO,
N
CH₃

aus μ-Imidomethylthiazolin (s. o.) und Natriumnitrit (66).

Goldglänzende, gelbe Blätter von schwachem Geruch, die bei 161° unter geringer Verpuffung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, nur wenig in Wasser. Ziemlich beständig, in trocknem Zustande unveränderlich.

Im Gegensatz zu den Isomeren verhält sich der Körper wie ein echtes Nitrosamin. Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, auch starke Reductionsmittel regeneriren die Base unter Entwicklung von salpetriger Säure. Schwache Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, veranlassen die Bildung von

ν-Methylthiazolinhydrazin, $C_4H_7N_3S$,

HC — S
HC   C:N·NH₂ .
N
CH₃

Hellgelb-grünes Oel von unangenehmem Geruche. Giebt mit Aldehyden, und Ketonen krystallinische Condensationsprodukte.

Chlorhydrat, $C_4H_7N_3S \cdot HCl$, bildet hellgelbe, glänzende Nädelchen.

Pikrat, gelbgrüne Nadeln.

ν-Nitroso-μ-Methylimido-n-Thiazolin, $C_4H_5N_3SO$

HC — S
HC   C:NCH₃ .
N
NO

Aus μ-Methylimidothiazolin und salpetriger Säure (68).

Gelblich weisse, kleine Krystalle. Aeusserst zersetzlich. Durch Wasser wird der Nitrosokörper beim Kochen verharzt, durch Alkohol zwar gelöst, aber ebenfalls in schmierige Produkte umgewandelt. Aus Aceton kann es vorsichtig umkrystallisirt werden. Er schwärzt sich bei langsamem Erhitzen und schmilzt bei

etwa 140° unter völliger Zersetzung. Bei raschem Erhitzen verpufft er zwischen 110—120°.

Wässriges und alkoholisches Ammoniak, sowie Alkalien lösen den Körper leicht auf. Hierbei wird er aber unter lebhafter Gasentwicklung entweder vollständig zersetzt oder in die ursprüngliche Base zurückverwandelt. — Reductionsmittel erzeugen kein Hydrazin, regeneriren auch die Base nicht. — Sämmtliche Mineralsäuren sowie Essigsäure wirken spaltend, indem die Nitrosogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. — Bei Anwendung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure (in 10proc. Lösung) entsteht

Thiazoltriazol, $C_4H_3N_3S$, (Formel: S, C, HC, N, HC, CH, N, N) (?) als chlor-, bezw. bromwasserstoffsaures Salz. Aus diesen durch ganz concentrirte Potaschelösung oder feuchtes Silberoxyd dargestellt, bildet die Base nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol ein braungefärbtes, harzartiges Oel, das im Vacuum glasartig erstarrt. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, reagirt alkalisch und reducirt FEHLING'sche Lösung. Durch Natriumnitrit wird ν-Nitroso-μ-Methylimido-n-Thiazolin zurückgebildet (69).

Chlorhydrat, $C_4H_3N_3S \cdot HCl + H_2O$. Schöne, nadelförmige Krystalle, die sich bei 140° bräunen, aber erst bei 210—220° schmelzen.

Das Salz giebt das Krystallwasser erst bei 130—140° ab, wobei es sich fast garnicht zersetzt.

Bromhydrat, $C_4H_3N_3S \cdot HBr + 2H_2O$. Prachtvolle langprismatische Krystalle, die nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 140° sich bräunen und verkohlen, ohne zu schmelzen. Das Krystallwasser entweicht bei 130—140°.

α-Methyl-μ-Imidomethyl-n-Thiazolin, $C_5H_8N_2S$,

(Formel: HC—S, $CH_3 \cdot C$, C:NH, $N \cdot CH_3$),

aus α-Methyl-ms-Amidothiazol (vergl. pag. 658) und Jodmethyl (70).

Ueberaus zerfliessliche, in Aether nicht sehr leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse vom Schmp. 47·5°. Stark alkalisch reagirend.

Jodhydrat, $C_5H_8N_2S \cdot HJ$. Schöne, kaum gefärbte Tafeln, die mit Wasser krystallisiren und so bei 110° schmelzen. Nach dem Trocknen bei 100—110° oder über Schwefelsäure liegt der Schmelzpunkt bei 164°.

Platindoppelsalz. Orangefarbene Tafeln.

Acetylderivat, $C_4H_4NS \cdot N{<}^{CH_3}_{CO \cdot CH_3}$. Krystallisirt mit 6 Mol. Wasser und bildet weisse Nadeln vom Schmp. 50°, die an der Luft ziemlich rasch, über Schwefelsäure rapid verwittern und zu einem weissen Pulver vom Schmp. 113° zerfallen.

ν-α-Dimethyl-μ-Imidomethylthiazolin, $C_6H_{10}N_2S$, (Formel: HC—S, $CH_3 \cdot C$, $C:N \cdot CH_3$, N, CH_3),

zuerst von HANTZSCH und WEBER (71) aus α-Methyl-μ-Imidomethylthiazolin und Jodmethyl, dann von TRAUMANN (72) aus Dimethylthioharnstoff und Chloraceton dargestellt.

Weisse Nadeln vom Schmp. 96°, welche leichter in Alkohol, als in Aether und Wasser löslich sind und stark alkalisch reagiren. Die Base besitzt einen eigenthümlichen Geruch und fällt nicht nur Schwermetalle, sondern auch Magnesium aus ihren Salzen.

Jodhydrat, $C_6H_{10}N_2S \cdot JH + H_2O$. Grosse, undurchsichtige Tafeln, in Wasser leicht, in Alkohol minder löslich. Schmilzt mit Krystallwasser bei 54°, nach dem Trocknen bei 110° erst bei 164°.

Bromderivat, $C_6H_9N_2SBr$, bildet glänzende, etwas hygroskopische, in Wasser wenig lösliche Blättchen vom Schmp. 114° (71, 72).

Lässt man auf die Base Jodmethyl einwirken, so entsteht

Trimethylamido-Methylthiazoliumjodid (?), $C_4H_4NS \cdot N(CH_3)_3J$. welches blendend weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 85° bildet. Kali regenerirt daraus die Dimethylbase (71).

μ-Phenylimidothiazolin, $C_9H_8N_2S$,

HC——S
HC   C:N·C₆H₅
  N
  H

, aus Dichloräther und Monophenylthioharnstoff (73).

Kleine, weisse Nadeln (aus Alkohol, Aether, Benzol) vom Schmp. 124°.

Chlorhydrat, sehr hygroskopisch.

ν-μ-Diphenylimidothiazolin, $C_{15}H_{12}N_2S$,

HC——S
‖ |
HC   C:C₆H₅
  N
  C₆H₅

, aus Dichloräther und Diphenylthioharnstoff (74).

Lange, körnige Krystalle vom Schmp. 105°.

Chlorhydrat. Sehr zerfliesslich.

ν-μ-Diphenyl-Imidomethylthiazolin, $C_{16}H_{14}N_2S$,

HC——S
C₆H₅·C   C:N·CH₃
  N
  C₆H₅

, aus Diphenylthioharnstoff und Chloraceton (75), von Pawlewski (76) irrthümlich als Acetonyldiphenylsulfoharnstoff, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5)CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, angesprochen.

Gelbliche Prismen (aus siedendem Alkohol) vom Schmp. 138·5°, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

α-Phenylnitrosoimidothiazolin, $C_9H_7N_3SO$,

CH——S
‖ |
C₆H₅·C   C:N·NO
  N
  H

, auch als Phenyldiazothiazolhydrat,

CH——S
‖ |
C₆H₅·C   C·N:NOH
  N

aufzufassen, aus Phenylamidodiazol (s. d.) und Natriumnitrit.

Hellgelber, allmählich dunkler werdender, durch Umkrystallisiren nicht zu reinigender Körper (77). Liefert bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure Benzoësäure.

μ-Phenylamido-β-methyl-c-thiazolin (n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff), $C_{10}H_{12}N_2S$,

$$CH_3\cdot HC — S \qquad H_2C \quad C\cdot N{<}^{H}_{C_6H_5} \qquad N$$

aus s-Allylphenylthioharnstoff und concentrirter Salzsäure (78).

Weisser, bei 117° schmelzender Körper. Leicht löslich in Säuren, Chloroform, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2S\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet mikroskopische, gelbe Krystallblättchen.

Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2S\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 154°.

Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, giebt die Base n-Phenyl-β-methyltaurocarbonsäureanhydrid.

μ-Phenylmethylamido-β-Methyl-c-thiazolin, n-Phenylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff, $C_{11}H_{14}N_2S$,

$$CH_3\cdot C — S \qquad H_2C \quad C\cdot N{<}^{CH_3}_{C_6H_5} \qquad N$$

aus Phenylamidomethylthiazolin (s. o.) und Jodmethyl oder aus Methylanilin und Allylsenföl und Behandlung des Produktes mit rauchender Salzsäure (79).

Nicht rein dargestellt. Destillirt um 300° unzersetzt. Bläut rothes Lackmus. Giebt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Spaltung des Oxydationsproduktes mit Salzsäure s-Methyltaurin und Methylanilin.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{14}N_2S\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Grosse orangerothe Krystalle, welche bei 183—184° unter Zersetzung schmelzen, aber schon früher sintern.

Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S\cdot C_6H_3N_3O_7$. Schöne, gelbe Nädelchen vom Schmp. 125°.

μ-o-Tolylamido-β-Methyl-c-thiazolin, n-o-Tolyl-Propylen ψ-thioharnstoff, $C_{11}H_{14}N_2S$,

$$CH_3\cdot HC — S \qquad H_2C \quad C\cdot N{<}^{H}_{C_7O_7} \qquad N$$

, aus s-Allyl-o-tolylharnstoff und Salzsäure (80).

Kleine, rhombische Täfelchen vom Schmp. 126°. Unlöslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Mineralsäuren, worin es leicht löslich, durch Alkalien fällbar.

Platindoppelsalz. Orangerothe Krystalle vom Schmp. 177—178°.

Pikrat. Kleine, sehr regelmässig ausgebildete, längliche Rechtecke vom Schmp. 175 bis 176°.

μ-o-Tolylmethylamido-β-Methyl-c-thiazolin, n-o-Tolylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff, $C_{12}H_{16}N_2S$,

$$CH_3\cdot HC — S \qquad H_2C \quad C\cdot N{<}^{CH_3}_{C_7H_7} \qquad N$$

aus μ-o-Tolylamido-β-Methyl-c-thiazolin und Jodmethyl (81).

Oel, welches gegen 295° unzersetzt destillirt, aber nicht constant siedet. Durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und darauf folgender Spaltung des Oxydationsproduktes mittelst Salzsäure entsteht β-Methyltaurin.

Jodhydrat. Körnige Krystalle vom Schmp. 165—166°.

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{16}N_2S\cdot HCl)_2PtCl_4$. Undeutlich krystallinisch, zersetzt sich beim Erhitzen über 200° unter Schwärzung.

Pikrat, $C_{12}H_{16}N_2S\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Prismen vom Schmp. 137—138°.

Thiazolidine.

μ-Imidothiazolidin, Aethylenpseudothioharnstoff, $C_3H_6N_2S$,

```
CH2 ——— S
 |       |
CH2     C·NH ,
  \     /
    N
    H
```

aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium (82).

Farblose, flache Nadeln und Schuppen (aus Benzol) vom Schmp. 84—85°. In Wasser, Alkohol, Chloroform, warmem Benzol sehr leicht löslich. Färbt rothes Lackmus intensiv blau. Die Base verdunstet bereits langsam auf dem Wasserbade unter Entwicklung von weissen Dämpfen, welche einen eigenthümlichen basischen Geruch haben. Bei der Destillation zerfällt sie. Durch zweistündiges Erhitzen auf 200° mit der 6fachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·49 wird sie theilweise zerlegt unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Bromhydrat. Farblose, lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 175·5 bis 176·5°.

Platindoppelsalz und Golddoppelsalz stellen schwerlösliche, aus warmem Wasser krystallisirbare, orange- bezw. citronengelbe Fällungen dar.

Das Bromhydrat, mit Brom oxydirt, giebt Taurocarbaminsäure, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$.

Jodmethylat, $C_3H_6N_2S\cdot CH_3J$. Spitze, farblose Krystalle vom Schmp. 159—160°, die leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser, wenig oder gar nicht in Aether und Benzol löslich sind.

ν-Methyl-μ-Imidothiazolidin, ν-Methyläthylen-ψ-thioharnstoff,

```
          CH2 ——— S
$C_4H_8N_2S$,  |       |
          CH2     C:NH ,
            \     /
              N
              CH3
```

aus dem eben beschriebenen Jodmethylat durch Kali erhältlich (82).

Farbloses Oel, welches auf dem Wasserbade unter Verbreitung von weissen, eigenthümlich alkalisch riechenden Nebeln langsam verdunstet, aber nicht unzersetzt destillirt. In Wasser mit stark alkalischer Reaction leicht löslich. Mit Bromwasser oxydirt, giebt die Base Methyltaurin, $SO_3H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$.

Pikrat. Nadeln, welche unterhalb 200° erweichen und bei 200—203° zu einer rothgelben Flüssigkeit schmelzen.

Platin- und Golddoppelsalz krystallisiren in langen Nadeln.

μ-Methylimidothiazolidin, Methyläthylen-ψ-thioharnstoff,

$$C_4H_8N_2S,\quad \begin{array}{l} H_2C\text{———}S \\ \;|\qquad\quad\;\; | \\ H_2C\qquad C{:}NCH_3 \\ \quad\diagdown\;\;\diagup \\ \qquad N \end{array},$$

aus Bromäthylamin und Methylsenföl (83).

Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmp. 90°. In den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser sehr leicht löslich. Geht durch Oxydation mit Bromwasser wahrscheinlich in Taurocarbaminsäure über.

Platin- und Golddoppelsalz bilden Nadeln.

Pikrat. Nadeln vom Schmp. 224—226°.

Mit Methylsenföl bildet die Base ein Additionsprodukt $C_6H_{11}N_3S_2$. Dieses stellt Nadeln oder kleine, gleichschenklige Dreiecke mit sehr spitzen Basiswinkeln dar, welche in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Ligroïn weniger leicht löslich sind und bei 70° schmelzen.

μ-Imido-β-Methylthiazolidin, Propylen-ψ-thioharnstoff, $C_4H_8N_2S$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\text{———}S \\ \qquad\;\;|\qquad\quad | \\ \quad CH_2\qquad C:NH \\ \qquad\quad\diagdown\;\;\diagup \\ \qquad\qquad N \\ \qquad\qquad H \end{array},$$

aus Allylthioharnstoff und rauchender Brom- bezw. Chlorwasserstoffsäure (84) oder aus β-Brompropylaminbromhydrat und Rhodankalium (85).

Farblose, dicke Flüssigkeit, welche in der Wärme einen unangenehmen, deutlich basischen Geruch besitzt und sich bei der Destillation unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Ammoniak völlig zersetzt. Die Oxydation mit Brom liefert β-Methyltaurocarbamisäure, $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot SO_3H \\ \qquad | \\ \quad CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$.

Platindoppelsalz, $(C_4H_8N_2S\cdot HCl)_2PtCl_4$. Derbe Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromats.

Golddoppelsalz, gelbe, gezackte Nadeln.

Pikrat, $C_4H_8N_2S\cdot C_6H_3N_3O_7$. Schwerlösliche, aus heissem Wasser krystallisirbare Verbindung. Schmp. 198—200° unter vorherigem Erweichen.

Jodmethylat, $C_4H_8N_2S\cdot CH_3J$. Aus Base, Methylalkohol und Jodmethyl.

Farblose, derbe Prismen, die bei 171—172° unter vorheriger Sinterung schmelzen. Durch Kali erhält man ein dickes, stark aminartig riechendes, mit Wasser mischbares, stark alkalisches Oel, wahrscheinlich eine Monoverbindung von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\text{——}S \\ \qquad\;\;|\qquad\quad | \\ \qquad CH\qquad C\cdot NH \\ \qquad\quad\diagdown\;\;\diagup \\ \qquad\qquad N \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array},$$

denn durch Oxydation mit Brom erhält man β-Dimethyltaurin und Dimethyltaurocarbaminsäure.

μ-Methylimido-β-Methylthiazolidin, n-Methylpropylen-ψ-thioharnstoff, $C_5H_{10}N_2S$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH \text{———} S \\ CH_2 \quad\quad C:NCH_3 \\ \quad\quad N \\ \quad\quad H \end{array},$$

aus β-Brompropylamin und Methylsenföl (86).

Lange Nadeln vom Schmp. 49—50°. Sehr leicht löslich, namentlich in Wasser. Stark alkalisch.

Platindoppelsaz, $(C_5H_{10}N_2S\cdot HCl)_2PtCl_4$. Ganz dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

Pikrat, $C_5H_{10}N_2S\cdot C_6H_3N_3O_7$. Nadeln vom Schmp. 145°.

Mit Senföl giebt die Base eine Verbindung von der Formel $C_7H_{13}N_3S_2$, welche weisse, säulenförmige, oft gruppenweise übereinanderlagernde Krystalle vom Schmp. 64° bildet.

μ-Allylimido-β-Methylthiazolidin, n-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff, $C_7H_{12}N_2S$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH \text{——} S \\ CH_2 \quad\quad C:N\cdot C_3H_5 \\ \quad\quad N \\ \quad\quad H \end{array},$$

aus β-Brompropylamin und Allylsenföl oder aus Diallylthioharnstoff und rauchender Salzsäure (87).

Quadratische Prismen vom Schmp. 56°. Leicht in allen Lösungsmitteln löslich. Giebt mit C_4H_5NS ein Produkt von der Formel $C_{11}H_{17}N_3S_2$, welches Prismen vom Schmp. 52° vorstellt.

Pikrat, $C_7H_{12}N_2S\cdot C_6H_3N_3O_7$. Säulenförmige Krystalle vom Schmp. 130°.

ν-Allyl-μ-Imido-β-Methylthiazolidin, n-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff, $C_7H_{12}N_2S$,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH \text{——} S \\ CH_2 \quad\quad C:NH \\ \quad\quad N \\ \quad\quad C_3H_5 \end{array}$$

aus Propylen-ψ-thioharnstoff und Allyljodid (88).

Nicht rein dargestellt. Gelblich gefärbtes Oel von stark basischem Geruch, in Wasser theilweise löslich.

Pikrat, $C_7H_{12}N_2S\cdot C_6H_3N_3O_7$. Kleine, dreiseitige Prismen, die bei 126° schmelzen.

Thiazolcarbonsäuren.*)

Amidothiazolcarbonsäuren.

μ-Amidothiazol-α-carbonsäure, Sulfuvinursäure, $C_4H_4SN_2O_2$,

$$\begin{array}{l} \quad\quad HC \text{———} S \\ COOH\cdot C \quad\quad C\cdot NH_2 \\ \quad\quad\quad N \end{array},$$

*) 1) NENCKI u. SIEBER, Journ. f prakt. Chem. (2), 25, pag. 72. 2) STEUDE, Ann. Chem. 261, pag. 23. 3) STEUDE, Ann. Chem. 261, pag. 25. 4) STEUDE, Ann. Chem. 261, pag. 30.

wurde zuerst von NENCKI und SIEBER (1) durch Condensation von 2 Mol. Thioharnstoff mit 1 Mol. Dibrombrenztraubensäure erhalten und Sulfuvinursäure genannt. Die beiden Forscher legten derselben folgende Constitutionsformel bei:

$$\begin{array}{l} CH \\ | \\ CO \quad \ddot{NH} \\ | \\ CO \cdot S \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$$

und dachten sie sich auf folgende Weise entstanden:

$$C_3H_2Br_2O_3 + CSN_2H_4 = C_3H_2O_3 + CN_2H_2 + 2BrH + S$$
$$C_3H_2O_3 + CSN_2H_4 = C_4H_4N_2SO_2 + H_2O$$

STEUDE (2) wies nach, dass sowohl die Constitutionsformel, wie die Annahmen, welche zur Erklärung der Bildung der Säure gemacht waren, wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatten. Richtig ist, dass das eine Molekül Thioharnstoff lediglich zur Reduction der Dibrombrenztraubensäure zu Monobromsäure dient; um so wahrscheinlicher wird es dann, dass Thioharnstoff und Monobrombrenztraubensäure nach der allgemeinen Synthese der Amidothiazole reagiren:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ COOH \cdot CO \end{array} + \begin{array}{l} HS \\ | \\ C \cdot NH_2 \\ NH \end{array} = \begin{array}{l} CH \text{——} S \\ \| \qquad\quad | \\ COOH \cdot C \quad C \cdot NH_2 \cdot HBr \\ \quad \diagdown\ \ \diagup \\ \quad\ \ N \end{array} + H_2O,$$

was STEUDE auch nachwies (2).

Darstellung. Man erwärmt auf dem Wasserbade wässrige concentrirte Lösungen von Sulfoharnstoff und Dibrombrenztraubensäure. Aus der warm filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das Bromhydrat der μ-Amidothiazol-α-carbonsäure aus, aus welchem die Base durch genaues Neutralisiren mit Alkali frei gemacht wird (1).

Schiefe, rhombische Tafeln oder Nadeln (aus heissem Wasser) mit 2 Mol. Krystallwasser. Letzteres entweicht bei 110°. In kaltem Wasser schwer, viel leichter in heissem löslich. Die Lösung reagirt sauer. Alkohol löst selbst in der Wärme wenig, Aether nur Spuren. Mit fixen Alkalien und Ammoniak bildet die Säure leichtlösliche, krystallisirte Salze. Charakteristisch ist das Verhalten gegen alkoholische Kupferoxydlösungen, die schon in der Kälte unter Kupferoxydulabscheidung reducirt werden. Bei stärkerer Concentration und Erwärmen entsteht ein Kupferspiegel. Eisenchlorid bringt in der Lösung der Säure in Wasser eine tiefviolette Färbung hervor. Durch Quecksilber-, Bleioxyd etc. wird die Säure nicht verändert. Längeres Kochen mit Alkalien wirkt zersetzend. Sie verkohlt gegen 245°. Gegen Mineralsäuren verhält sie sich wie eine Base, indem

---

5) STEUDE, Ann. Chem. 261, pag. 32. 6) ZÜRCHER, Ann. Chem. 250, pag. 289. 7) ZÜRCHER, Ann. Chem. 250, pag. 291. 8) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 272. 9) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 274. 10) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 299. 11) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 300. 12) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 271. 13) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 279. 14) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 283. 15) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 268. 16) STEUDE, Ann. Chem. 261, pag. 38. 17) STEUDE, Ann. Chem. 261, pag. 41. 18) HANTZSCH, Ann. Chem. 250, pag. 269. 19) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 265. 20) ROUBLEFF, Ann. Chem. 259, pag. 262. 21) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 237. 22) HUBACHER, Ann. Chem. 259, pag. 238 u. 239. 23) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 286. 24) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 294. 25) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 287. 26) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 295. 27) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 288. 28) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 295. 29) HANTZSCH u. WEBER, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 3131. 30) ZÜRCHER, Ann. Chem. 250, pag. 282. 31) ZÜRCHER, Ann. Chem. 250, pag. 284. 32) ZÜRCHER, Ann. Chem. 20, pag. 287. 33) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 298. 34) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 291. 35) WOHMANN, Ann. Chem. 259, pag. 292.

sie schöne, beständige Salze bildet. Den Metallen gegenüber charakterisirt sie sich als Säure (1).

Chlorhydrat, $C_4H_4N_2SO_2\cdot HCl$, schmilzt bei 245° unter Gasentwicklung und Verkohlung (1).

Bromhydrat, $C_4H_4N_2SO_2\cdot HBr$, krystallisirt aus verdünnter Bromwasserstoffsäure wasserfrei (1).

Nitrat, $C_4H_4N_2SO_2\cdot HNO_3 + H_2O$. Lange, weisse Nadeln, welche das Krystallwasser bei 100° abgeben, wobei sich das Salz roth färbt und theilweise Zersetzung erleidet. In Wasser weniger löslich, als das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz (1).

Calciumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Ca$. Rhombische Blättchen und Tafeln (1).

Magnesiumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)Mg$. Undeutliche Blättchen und Schüppchen (1).

Zinksalz, $(C_4H_3N_2SO_2)Zn$. Schwer lösliche, mikroskopische, concentrisch gruppirte Nadeln (1).

μ-Amidothiazol-α-carbonsäureester, Sulfuvinursäureester, $C_6H_8O_2N_2S$,

```
           HC——————S
           ‖       |
COO·C2H5·C         C·NH2 ,
           \      //
              N
```

entsteht durch Einwirkung von Thioharnstoff auf Monobrombrenztraubensäureäthylester (3).

Gelbliches, krystallinisches Pulver (aus heissem Wasser) vom Schmp. 173°, welches fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether ist.

μ-Amidothiazyl-α-essigester, $C_7H_{10}O_2N_2S$,

```
                 HC——————S
                 ‖       |
COO·C2H5·CH2·C           C·NH2 .
                 \      //
                    N
```

Darstellung: Man löst 1 Mol. Bromacetessigester in der fünffachen Menge Alkohol und fügt dazu 1 Mol. feinpulverisirten Thioharnstoff, welch' letzterer unter Erwärmung in Lösung geht. Die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende dunkelgelbe, zähe Masse wird in etwas säurehaltigem Wasser gelöst und aus der filtrirten, mit Aether ausgeschütteten klaren Lösung der Ester durch Ammoniak gefällt. Der theils ölige, theils krystallinische Niederschlag wird mit Aether aufgenommen (4).

Schön ausgebildete, wahrscheinlich monosymmetrische Krystalle (aus heissem Alkohol), die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren honiggelb gefärbt sind und bei 94° schmelzen. In kaltem Wasser ist der Ester schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird er leicht aufgenommen und aus diesen auch in Alkohol löslichen Salzen durch Alkalien in der Kälte unverändert wieder abgeschieden (4). Durch Verseifung mit Kali entsteht die

μ-Amidothiazylessigsäure, $C_5H_6O_2N_2S$,

```
              HC——————S
              ‖       |
COOH·CH2·C            C·NH2 .
              \      //
                 N
```

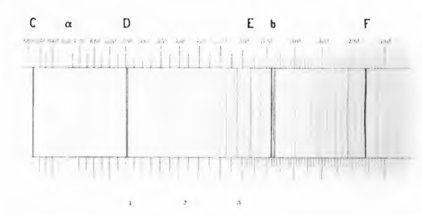
Die Säure, die nach dieser Darstellungsweise etwas durch Amidomethylthiazol verunreinigt ist, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Meist krystallisirt sie wasserfrei; [in einem einzigen Falle enthielt sie 2 Mol. Krystall-

G. Müller del.

Taf

SPECTRUM

bei schwach



1 Stelle d
2 „ „
3 „ „

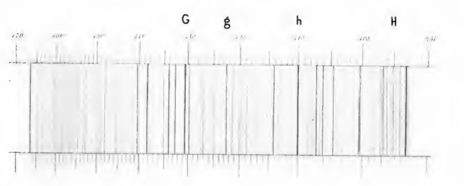
W. Grohmann sc.

Digitized by Google

el I.

DER SONNE

er Dispersion.



r Linie D_3.
Nordlicht Linie.
Linie 1474 K.

Digitized by Google

wasser (?)]. Sie schmilzt nicht ganz scharf bei 130°. Bei längerem oder stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich. Bei 100° spaltet sie sich theilweise, vollständig glatt beim Erhitzen bis auf den Schmelzpunkt in Kohlensäure und Amidomethylthiazol. Dasselbe geschieht beim Erwärmen der Amidosäure in saurer Lösung (5).

μ-Amidothiazol-α-methyl-β-carbonsäureäthylester, $C_7H_{10}O_2N_2S$,

$COOC_2H_5 \cdot C$ —— S
‖ |
$CH_3 \cdot C$ $C \cdot NH_2$.
N

Darstellung. Man erwärmt ein Gemisch aus äquivalenten Mengen von Chloracetessigäther und fein pulverisirtem Thioharnstoff auf 90°. Dann löst man das Produkt in Wasser und kocht, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr zu Thränen reizen, oder schüttelt die Verunreinigungen mit Aether aus. Man gewinnt alsdann das Chlorhydrat des Amidoäthers (6).

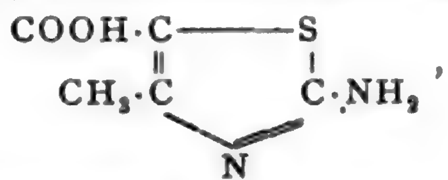
Der Amidoäther krystallisirt aus Aether-Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 175°. Er ist in kaltem Wasser wenig, leichter in siedendem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und Mineralsäuren löslich. Durch Behandlung mit salpetriger Säure und nachheriger Einwirkung dieser »Diazollösung« auf aromatische Phenole und Amine lässt sich dieser Ester in verschiedene Thiazolfarbstoffe überführen. Mit β-Naphtol entsteht ein orangerother, mit Dimethylanilin und Sulfanilsäure ein kirschrother Azofarbstoff. Kocht man die diazotirte Flüssigkeit mit Wasser, so entsteht ein gelbrother Körper, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, orangerothe, bei ca. 210° schmelzende Nadeln bildet und wahrscheinlich einen Amidoazokörper darstellet.

Chlorhydrat, $C_3NS(CH_3)(COOC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$. Weisse Prismen.

Platindoppelsalz. Gelbe Krystalle, aus heisser Salzsäure umkrystallisirbar.

Nitrat. Durchsichtige, glänzende, schwerlösliche Blättchen.

μ-Amido-α-methyl-β-thiazolcarbonsäure, $C_5H_6O_2N_2S$,



aus dem eben beschriebenen Ester durch Erwärmen mit alkoholischem Kali erhalten, ist ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das beim Erhitzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt erkennen zu lassen, allmählich verkohlt. Schon wenig über 160° bräunt sich die Säure etwas und erleidet dabei constanten Gewichtsverlust. Sie ist fast gar nicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas reichlicher in Eisessig. Dagegen löst sie sich leicht als Amidosäure sowohl in Säuren, als auch in Basen, in letzteren erheblich leichter als in ersteren. Salzsäure nimmt nur die frischgefällte, fein zertheilte Säure leicht, die getrocknete erheblich schwieriger und erst beim Erwärmen auf.

Die Lösungen der Säure in Ammoniak und Alkalien besitzen intensiv gelbe Farbe und erzeugen, mit Salpetersäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, mit den meisten Metallsalzen Fällungen; so geben Silber-, Quecksilber-, Zink-, Blei-, Zinn- und Cadmiumlösungen weisse bis gelbliche Niederschläge, Eisenchlorid eine orangefarbene Fällung, welche jedoch auf Zusatz eines Ueberschusses des Fällungsmittels verschwindet (7).

Chlorhydrat. Durchsichtige, längliche Täfelchen.

Nitrat. Schwer löslich, zersetzt sich über 100°.

Kaliumsalz. Glitzernde Blättchen, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Platindoppelsalz, $(C_5H_6N_2O_4S)_2\cdot(H_2PtCl_6)_2$. Ziemlich grosse, röthlich gelbe, gut ausgebildete Krystalle.

Silbersalz, $C_5H_5N_2O_4SAg$. Weisses, in heissem Wasser unlösliches, luftbeständiges Pulver.

μ-Amidothiazoldicarbonsäureäther, $C_9H_{12}O_4N_2S$,

$$\begin{array}{lcl} C_2H_5\cdot COOC & \text{———} & S \\ \quad\quad\quad\quad\parallel & & | \\ C_2H_5\cdot COOC & & C\cdot NH_2 \\ & \diagdown\ N \diagup & \end{array},$$

entsteht aus 1 Mol. Chloroxalessigester und etwas mehr als 1 Mol. Thioharnstoff im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC\cdot CHCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_2H_5OOC\cdot CO \end{array} + \begin{array}{l} HS \\ \ | \\ \quad C\cdot NH_2 \\ HN\diagup \end{array} = \begin{array}{lcl} C_2H_5OOC\cdot C & \text{———} & S \\ \quad\quad\quad\quad\parallel & & | \\ C_2H_5OOC\cdot C & & C\cdot NH_2 \\ & \diagdown\ N \diagup & \end{array} + HCl + H_2O.$$

Schön ausgebildete, stark glänzende, rhomboëderähnliche Prismen (aus Aether-Alkohol), welche ½ Mol. Krystallalkohol enthalten und so bei 90°, alkoholfrei bei 112° schmelzen. Der Krystallalkohol entweicht bereits an der Luft ziemlich schnell, wodurch die anfangs ganz durchsichtigen Krystalle verwittern (8).

Chlorhydrat, in Wasser sehr schwer löslich.

μ-Amidothiazoldicarbonsäure, $C_5H_4N_2SO_4$,
$$\begin{array}{lcl} COOH\cdot C & \text{———} & S \\ \quad\quad\quad\parallel & & | \\ COOH\cdot C & & C\cdot NH_2 \\ & \diagdown\ N \diagup & \end{array},$$

entsteht beim Verseifen des eben beschriebenen Esters mit alkoholischem Natron (9).

Voluminöse, gelbliche, concentrisch gruppirte Nädelchen (aus sehr viel siedendem Wasser), welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten; letzteres entweicht bei 115°. Die Säure schmilzt bei 229—230° unter Kohlensäureentwicklung, Schwärzung und völliger Zersetzung. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, so auch in Mineralsäuren. Alkalien lösen leicht.

Alkyl- und Phenylcarbonsäuren.

α-Methylthiazol-β-carbonsäureester, $C_7H_9O_2NS$,

$$\begin{array}{lcl} COOC_2H_5\cdot C & \text{———} & S \\ \quad\quad\quad\quad\parallel & & | \\ CH_3\cdot C & & CH \\ & \diagdown\ N \diagup & \end{array},$$

aus dem methylirten Chlorthiazolcarbonsäureester (pag. 678) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig erhalten (10).

Grosse, wasserhelle, plattgedrückte Säulen, die bei 27—28° schmelzen und bei 232—233° (Quecksilbersäule vollständig im Dampf) unter 726 Millim. Druck sieden. Der Ester löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, überaus leicht, er ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, riecht obstartig und schmeckt süsslich scharf.

Diazohydrat des Methylthiazolcarbonsäureesters, $C_7H_9N_3O_3S$,

```
COOC2H5·C———S                    COOC2H5·C———S
        ||     |        oder              ||     |
   CH3·C       C·N:NOH              CH3·C      C:N·NO  .
       \\   //                           \   /
         N                                 N
                                           H
```

Darstellung: 10 Grm. μ-Amidothiazol-α-Methyl-β-carbonsäureester (vergl. pag. 673) werden in einem Gemisch von 30 Cbcm. 33 proc. Salzsäure und 200 Cbcm. Wasser gelöst und in die zwischen 0° und 5° gekühlt erhaltene Lösung 25 Grm. käufliches Natriumnitrit, in 100 Cbcm. Wasser gelöst, unter gutem Umrühren ziemlich rasch eingetragen, wobei sich hellgelbe Flocken bilden. Nach Beendigung der Operation und Vertreibung der überschüssigen salpetrigen Säure durch einen Luftstrom saugt man den Niederschlag möglichst rasch ab und wäscht ihn mit salpetersäurehaltigem Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol und Aether aus (13).

Der Körper ist nicht vollständig rein erhalten. Relativ am reinsten erhält man ihn durch Umkrystallisiren aus absolutem Aether und durch Verdunsten dieser Lösung über Chlorcalcium. Er schmilzt alsdann bei 99—100° unter Verpuffung. Er löst sich ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol, Benzol, Ligroïn, schwerer in Aether und krystallisirt aus letzterem in Form von kleinen, gelblichen Blättchen. Starke Mineralsäuren und Alkalien lösen leicht. Aus alkalischer Lösung wird der Körper durch Säuren zum grössten Theil unverändert ausgefällt. In feuchtem Zustande ist er sehr leicht zersetzlich, getrocknet ziemlich beständig (14).

Reduktionsmittel, namentlich Zinn und Salzsäure in der Wärme, regeneriren den Amidoäther. In 10—15 proc. ammonikalischer Lösung wird der Diazokörper durch Zinkstaub zu dem

Hydrazin des Methylthiazolcarbonsäureäthers,

$$(C_2NS)\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\\NH\cdot NH_2\end{matrix}$$

reducirt.

Das letztere bildet bräunliche Warzen, die wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht rein zu erhalten sind. Dieselben reduciren schon in der Kälte FEHLING'sche Lösung und erzeugen in essigsaurer Lösung mit Aldehyden und Ketonen sofort krystallinische Niederschläge. Besonders das Condensationsprodukt mit Aceton erhält man auf diese Weise in schönen, hellgelben Nädelchen, welche sich beim Stehen an der Luft rasch braun färben und beim Umkrystallisiren den Amidoäther regeneriren (14).

α-Methylthiazol-β-carbonsäure, $C_5H_5O_2NS$,

```
COOH·C———S
     ||     |
CH3·C       CH
     \\   //
       N
```

entsteht aus ihrem Ester (s. o.) beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Perlmutterglänzende Blättchen (aus heissem Wasser), kleine Nadeln (aus Alkohol), die sich beim Stehen an der Luft bräunen und bei 257° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und heissem Wasser, kaum in Benzol und Ligroïn löslich. Die meisten ihrer Schwermetalle sind unlöslich (11).

μ-Methylthiazol-β-carbonsäure, $C_5H_5O_2NS$,

```
HOOC·C———S
     ||     |
    HC      C·H3C
      \\  //
        N
```

aus der μ-Methylthiazoldicarbonsäure (s. u.) durch Erhitzen auf 170—172° erhalten, bildet kleine Nadeln oder Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und letzteres beim Stehen über Schwefelsäure oder bei 70—80° abgeben. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 144—145° ohne Kohlensäureentwicklung, reagirt und schmeckt sauer, ist leicht löslich in kaltem, äusserst leicht in heissem Wasser, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Aether und Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind weisse voluminöse Niederschläge, Quecksilberoxyd- und Kupfersalz schön-krystallinische Fällungen. Die übrigen Salze sind leicht löslich (12).

μ-Methylthiazoldicarbonsäure, $C_6H_5O_4NS$,

```
HOOC·C———S
     ||   |
HOOC·C    C·CH3
      \  //
        N
```

entsteht aus Monochloroxalessigäther und Thiacetamid unter gelindem Erwärmen (15). Es bildet sich der Ester nach der Gleichung:

```
C2H5OOC·CHCl   HS          C2H5OOC·C———S
         |   +  |        =          ||   |
C2H5OOC·CO      C·CH3      C2H5OOC·C    C·CH3 .
            NH//                     \  //
                                       N
```

Mit alkoholischem Natron verseift, liefert der Ester nach dem Reinigen ein sehr dickes Oel, das Natriumsalz der μ-Methylthiazoldicarbonsäure.

Diese stellt schöne, weisse, lange Nadeln dar (aus warmem Wasser), welche bei 169° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, nach dem Erkalten aber wieder krystallisiren. Die Säure enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser, welches sie gegen 100° abgiebt, bei welcher Temperatur sie aber bereits zu sublimiren beginnt. Sie ist leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, noch leichter, wenn diese Flüssigkeiten warm sind; dagegen lösen Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol etc., sowie verdünnte Säuren sehr wenig.

Die wässrige, sowie die mit Ammoniak neutral gemachte Lösung der Säure giebt fast mit sämmtlichen Salzen der Schwermetalle theils voluminöse, theils krystallinische Niederschläge.

Ammoniumsalz, undeutlich krystallinische Masse, schwach sauer reagirend.

Bariumsalz, $C_6H_3NSO_4Ba + 2H_2O$. Entsteht beim Versetzen einer concentrirten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium. Schöne, weisse Nadeln (aus warmem Wasser), die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, von denen sie das eine über Schwefelsäure, das andere bei 130° abgeben.

Quecksilbersalz, $C_6H_3NSO_4Hg + 3\frac{1}{2}H_2O$. Weisser krystallinischer Niederschlag, der das Krystallwasser bei 115° abgiebt.

μ-Methylthiazyl-α-essigester, $C_8H_{11}O_2NS$,

```
                    HC———S
                    ||   |
CH2·COOC2H5·C       |    C·CH3 .
               \        //
                   N
```

Darstellung. Man löst (zweckmässig nicht mehr als 5—10 Grm.) Bromacetessigester im doppelten Volumen absoluten Alkohols und versetzt auf einmal mit der äquivalenten Menge des fein gepulverten Thiacetamids. Darauf dunstet man den Alkohol auf dem Wasserbade ab und löst das zurückbleibende, dicke, dunkelrothe, ölige Bromhydrat in mit etwas Salzsäure versetztem Wasser, extrahirt zur Reinigung mit Aether und versetzt dann mit Soda. Hierbei scheidet sich ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Nach Verdunstung desselben wird destillirt (16)

Der Ester stellt ein nicht erstarrendes, wasserhelles Oel vom Siedep. 238 bis 240° dar. Er besitzt basische Eigenschaften

Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}O_2NS \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, krystallinische Fällung vom Schmp. 89°.

Unter grosser Vorsicht mit Aetzkali verseift, liefert der Ester

μ-Methylthiazyl-α-essigsäure, $C_6H_7O_2NS$,

```
            HC———S
            ‖     |
COOH·CH₂·C       C·CH₃.
            \\   //
              N
```

Sie bildet kleine, kurze, dicke Nadeln, die sich aus Aether umkrystallisiren lassen. Sie löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, und wird nicht nur von Alkalien, sondern auch von Säuren, wenngleich schwerer, aufgenommen. Sie schmilzt bei 121° unzersetzt, spaltet sich aber bei stärkerem Erhitzen leicht in Kohlensäure und α-μ-Dimethylthiazol (17).

μ-α-Dimethylthiazol-β-carbonsäureäther, $C_8H_{11}NSO_2$,

```
COOC₂H₅·C———S
         ‖     |
   CH₃·C       C·CH₃ ,
         \\   //
           N
```

entsteht beim Erwärmen von Thiacetamid mit Chloracetessigäther (18).

Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 50—51° schmelzen und bei 242—242·5° (corr.) sieden. Der Aether ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, er bildet mit Mineralsäuren Salze, wird jedoch durch Kaliumchlorat und Salzsäure selbst beim Kochen nicht zerstört. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht

α-μ-Dimethylthiazol-β-carbonsäure, $C_6H_7O_2NS$,

```
COOH·C———S
       ‖     |
 CH₃·C       C·CH₃ .
       \\   //
         N
```

Lange, schneeweisse, seideglänzende Nadeln oder kleine glänzende Prismen (aus kochendem Wasser) vom Zersetzungsschmelzpunkt 227°. Die Säure reagirt und schmeckt sauer, löst sich kaum in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen vollständig unzersetzt. In der mit Ammoniak genau neutralisirten Säurelösung erzeugt Mercurichlorid einen schleimigen, Zinnchlorür und Silbernitrat einen voluminösen, weissen Niederschlag, Eisenchlorid eine rothbraune und Kupfersulfat eine hellbraune Färbung, dagegen die Salze der alkalischen Erden keinen Niederschlag (19).

Durch Kalk wird die Carboxylgruppe der Säure abgespalten, und es resultirt α-μ-Dimethylthiazol.

Chlorhydrat, $C_3H_6S(COOH)N \cdot HCl$. Schöne, durchsichtige Blättchen, welche sehr leicht schon durch kaltes Wasser, in trocknem Zustande bei 70° in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt werden (19).

Silbersalz. $C_3H_6NSCOOAg$. Schöne weisse Nadeln (aus viel kochendem Wasser), welche sich beim Stehen ziemlich rasch schwärzen (19).

μ-Methylthiazyl-α-propionsäureester, $C_9H_{13}O_2NS$,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad HC \text{———} S \\ \begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\!>\!CH\cdot C \qquad\quad C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \end{array},$$

bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Brommethylacetessigester und Thiacetamid im Sinne folgender Gleichung (20):

$$\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\!>\!CH\cdot\overset{\overset{CH_2Br}{|}}{CO} + \begin{matrix}HS\\ |\\ HN\!=\!C\cdot CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\!>\!CH\cdot \begin{array}{l} HC \text{———} S \\ \;C \qquad\quad C\cdot CH_3 \\ \qquad\; N \end{array}$$

$$+ HBr + H_2O.$$

Der Aether ist bis jetzt nur in Form eines dunkelbraunen, nicht zum Erstarren zu bringenden Oeles erhalten worden. Er lässt sich sehr schwer verseifen, und liefert dann die Säure als eine unerquickliche, braune Masse, die selbst nach der Reinigung durch das Silbersalz so gut wie keine Neigung zum Krystallisiren hat. Durch Abspaltung des Carboxyls geht die Säure in das μ-Methyl-α-äthylthiazol über (20).

α-Methyl-μ-Phenylthiazol-β-carbonsäureäther, $C_{13}H_{13}O_2NS$,

$$\begin{array}{l} COO\cdot C_2H_5\cdot C \text{———} S \\ \qquad\quad CH_3\cdot C \qquad\quad C\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \end{array},$$

entsteht aus Thiobenzamid und Chloracetessigester (21).

Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 43°.

Chlorhydrat. Krystallisirt, in verdünnter kalter Salzsäure sehr wenig löslich.

Beim Erhitzen des Esters mit alkoholischem Kali entsteht die

α-Methyl-μ-Phenyl-β-carbonsäure, $C_{11}H_9NS$,

$$\begin{array}{l} COOH\cdot C \text{———} S \\ CH_3\cdot C \qquad\quad C\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\; N \end{array}.$$

Weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 202—203°. Ueber diese Temperatur erhitzt, sublimirt die Säure in langen Nadeln vom Schmp. 204—204·5°, zersetzt sich indess dabei theilweise in Kohlensäure und α-Methyl-μ-phenylthiazol. Sie ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht dagegen in Alkohol (mit saurer Reaction), Natronlauge, Natriumcarbonatlösung. Mit Silbernitrat, Bleiacetat, Quecksilberchlorid giebt sie einen weissen, mit Cobaltnitrat einen rosenrothen, mit Kupfersulfat einen blaugrünen, mit Eisenchlorid einen braungelben Niederschlag (22).

Halogenthiazolcarbonsäuren.

μ-Chlor-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester, $C_7H_8O_2SNCl$,

$$\begin{array}{l} COO\cdot C_2H_5\cdot C \text{———} S \\ \qquad\quad CH_3\cdot C \qquad\quad C\cdot Cl \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \end{array}.$$

Darstellung. 5 Grm. des pag. 674 beschriebenen Diazohydrats des Methylthiazolcarbolsäureesters werden mit etwas Salzsäure zusammengerührt und allmählich in 100 Cbcm. 15 bis

18proc., auf dem Wasserbade erwärmte Salzsäure eingetragen. Die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit wird so lange am Rückflusskühler gekocht, bis sie sich völlig geklärt und die Gasentwicklung aufgehört hat. Nach Verdünnung mit Wasser wird mit Wasserdämpfen destillirt (23).

Schöne, wasserhelle Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 50—51°, welche einen obstartigen Geruch und süsslich scharfen Geschmack besitzen. Der Ester ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn, Eisessig, Chloroform, dagegen kaum in heissem Wasser löslich. Er wird von starken Säuren ohne Zersetzung aufgenommen und beim Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Gegen rauchende Salpetersäure ist er selbst bei ziemlich hoher Temperatur sehr beständig (23).

Bei der Verseifung des Esters entstehen 2 Säuren, die α-methylirte Oxythiazolcarbonsäure (pag. 680) und die

μ-Chlor-α-Methylthiazol-β-carbonsäure, $C_5H_4O_2NSCl$, welch' letztere wegen der gleichzeitigen Entstehung der ersteren und allzuschwieriger Reinigung nicht absolut rein zu erhalten ist (24).

Krystalle, welche am besten durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser zu reinigen sind. Sie schmelzen theilweise bei 144—148° unter auffallender Schrumpfung. Der Rest wird gegen 150° wieder fest, um bei 184—186° unter völliger Zersetzung nochmals zu schmelzen, ist also wahrscheinlich in Oxysäure (pag. 681) übergegangen. — Die Säure ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Sie giebt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen, mit Kupfersulfat einen hellblauen, mit Eisenchlorid einen schmutzig-gelben Niederschlag (24).

Silbersalz, $C_4H_2ClNS{\cdot}COOAg$. Weisse Nädelchen.

μ-Brom-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester, $C_7H_8O_2SNBr$,

$COO{\cdot}C_2H_5{\cdot}C$ —— S
$CH_3{\cdot}C$ —— $C{\cdot}Br$,
N

entsteht analog wie die Chlorverbindung (25).

Grosse, farblose Blätter (aus Alkohol) vom Schmp. 70—71°. Das chemische wie physikalische Verhalten gleicht vollständig dem des chlorirten Esters. Beim Verseifen entsteht, ebenfalls mit Oxysäure verunreinigt,

μ-Brom α-Methylthiazol-β-carbonsäure, $C_5H_4O_2NSBr$,

$COOH{\cdot}C$ —— S
$CH_3{\cdot}C$ —— $C{\cdot}Br$,
N

welche, wie die Chlorsäure, ebenfalls scheinbar zwei Schmelzpunkte zeigt: 162 bis 164° und 182—184° (26).

μ-Jod-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester, $C_7H_8O_2SNJ$,

$COOC_2H_5{\cdot}C$ —— S
$CH_3{\cdot}C$ —— $C{\cdot}J$.
N

Nur unter sehr grossen Vorsichtsmaassregeln, analog dem chlorirten Ester, zu erhalten, jedoch nie in ganz reinem Zustande (27).

Schmp. 86—87°, dem chlorirten Produkt äusserlich sehr ähnlich, nur besitzt der jodirte Ester den aromatischen Geruch und süsslichen Geschmack nicht in so hohem Grade. Beim Verseifen entsteht

μ-Jod-α Methylthiazol-β-carbonsäure, $C_5H_4O_2NSJ$.

COOH·C —— S

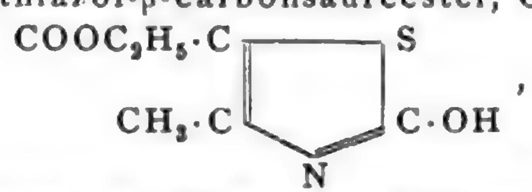
CH$_3$·C   C·J ,

N

welche ebenfalls nicht ganz rein zu erhalten ist und auch zwei Schmelzpunkte besitzt: 174—176° unter Jodabscheidung, 183—184° unter völliger Zersetzung [vergl. Chlor- und Bromester (28)].

Oxythiazolcarbonsäuren.

μ-Oxy-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester, $C_7H_9O_3NS$,



wurde zuerst von Hantzsch und Weber (29), allerdings nicht ganz rein, durch Condensation von Rhodankalium und Chloracetessigester dargestellt. Zürcher (30) wandte anstatt des Rhodankaliums Rhodanbarium an und konnte in Folge besserer Ausbeute das Reactionsprodukt genügend charakterisiren.

Blendend weisse, atlasglänzende Lamellen vom Schmp. 127—129°, welche sich in Salzsäure lösen und aus dieser Lösung durch Ammoniak unverändert ausgefällt werden. Concentrirte Salzsäure verändert den Körper selbst beim Kochen nicht (30).

Natriumsalz: $C_7H_9NO_3S + C_7H_8O_3NSNa$. Gelbes Krystallpulver, in kaltem Wasser schwer, in warmem und Alkohol leichter löslich.

2 Mol. des Esters können sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu einem Körper von der Formel $C_{14}H_{16}O_5Na_2S_2$ verbinden, der in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 142° schmilzt (29, 30). Mit Hydroxylamin entsteht das Methylthiazolhydroxamsäureoxyd, $C_{10}H_{10}O_5N_4S_2$,

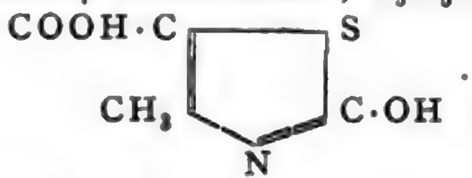
CO(NHOH)·C——S   S——C·CO(NHOH)

CH$_3$·C   C   C   C·CH$_3$.

N   O   N

Schwach geblich gefärbte, gut ausgebildete, stark glänzende, kurze Prismen, welche bei 180° schwarz werden, bei 215—220° unter Aufschäumen schmelzen. In Wasser, Aether, Benzol sind sie kaum löslich, wohl aber in Alkohol und Natronlauge, aus welch' letzterer Lösung sie durch Salzsäure als flockiger, weisser Niederschlag gefällt werden (31).

μ-Oxy-α-Methylthiazol-β-carbonsäure, $C_5H_5O_3NS$,



Von Zürcher durch Verseifung des eben beschriebenen Esters, allerdings mit überaus geringer Ausbeute (32), von Wohmann (33) aus den Halogenthiazolen dargestellt. Beide Forscher machen grundverschiedene Angaben über die Eigenschaften.

Schwach bräunliche, glänzende Kryställchen, die bei 100° im Krystallwasser schmelzen. Einige Zeit auf etwas weniger als 100° erwärmt, verwittern sie und

schmelzen selbst über 200° nicht mehr, sondern verkohlen langsam. Die Säure verflüchtigt sich theilweise schon mit dem Krystallwasser und lässt sich auf dem Wasserbade in kleinen, glashellen, glänzenden Täfelchen sublimiren, die wieder bei 100° schmelzen (ZÜRCHER).

Warzenförmige Aggregate (aus Wasser), kleine Nadeln (aus Alkohol) vom Zersetzungsschmelzpunkt 222°. Die geringste Verunreinigung erniedrigt den Schmelzpunkt oft ganz bedeutend. So ist auch der zweite Schmelzpunkt der Halogenthiazolcarbonsäuren (s. o.), ca. 185°, thatsächlich derjenige der nicht ganz reinen Oxysäure. (WOHMANN).

Die Säure ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, kaum dagegen in Aether löslich, schmeckt und reagirt stark sauer (ZÜRCHER).

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether und kaltem Wasser, kaum in Benzol und Ligroïn (WOHMANN). Sie giebt ein weisses Silbersalz, ein hellblaues Kupfersalz, ein schmutziggelbes Ferrisalz.

Ammoniumsalze: $C_3NS(CH_3)(OH)COONH_4 + 5H_2O$, bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln von neutraler Reaction, die bei gesteigerter Temperatur verwittern und unter Zersetzung bei 220—225° schmelzen (ZÜRCHER).

$$C_3NS(CH_3)(OH)COONH_4 + 3H_2O.$$

Grosse derbe Prismen, die sich an der Luft bräunlich färben und sich bei 138° allmählich unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Oxythiazol zersetzen. (WOHMANN).

Zuletzt sei noch erwähnt der

Methyl-Azimidothiazolcarbonsäureäther, $C_{14}H_{17}O_4N_5S_2$,

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C_3NS \cdot N \overset{HN}{\text{———}} N \cdot C_3NS <\!\! \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \quad (34).$$

Derselbe bildet sich aus dem pag. 675 beschriebenen Diazohydrat des Methylthiazolcarbonsäureesters beim Kochen mit Alkohol, bei längerem Erhitzen mit Aceton, Benzol, Ligroïn, Eisessig u. a., wie überhaupt mit allen indifferenten Flüssigkeiten, welche einen höheren Siedepunkt als Aether besitzen.

Orangenrothe Nadeln vom Schmp. 224—225° (aus Alkohol oder Eisessig). In Benzol, Ligroïn, Alkohol, Eisessig leicht, schwerer in Aether löslich. Von starken Mineralsäuren wird er leicht, von Alkalien sehr schwer und nur unter Verseifung aufgenommen.

Mit alkoholischer Kalilauge entsteht die

Methyl-Azimidothiazolcarbonsäure, $C_{10}H_9O_4N_5S_2$,

$$\begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C_3NS \cdot N \overset{NH}{\text{———}} N \cdot C_3NS <\!\! \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix} \quad (35).$$

Sehr feine, gelbrothe Nädelchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 214°. Die Salze der Säure sind fast sämmtlich unlöslich.

Kalisalz, carmoisinrothe Nädelchen.

Anhang.[1])

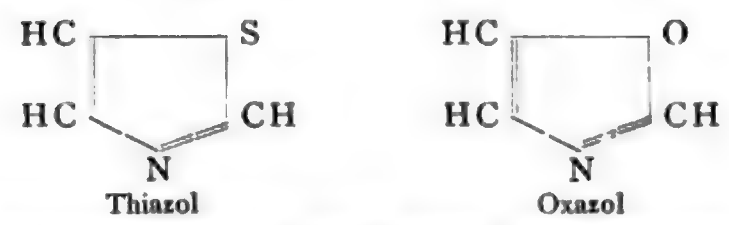
Oxazole*) (Furazole).

Der Stammkern des Oxazols ist dem des Thiazols ganz analog, indem er an Stelle des Schwefelatoms Sauerstoff enthält, ähnlich, wie Furfuran dem Thiophen entspricht.

---

[1]) Da die »Azole« in diesem Handwörterbuch nicht besonders behandelt sind, sollen hier die Oxazole und Selenazole besprochen werden.

*) 1) BLÜMLEIN, Ber. d. D. chem. Ges. 1884, pag. 2580. 2) LEWY, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 2576. 3) LEWY, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 2579. 4) LEWY, Ber. d. D.



Thiazol Oxazol

Auch hier unterscheidet man echte Oxazole und Isoxazole.

Das Oxazol selbst, sowie das Isoxazol sind bisher noch nicht dargestellt.

Allgemeine Darstellungsweisen der Oxazole.

1. Condensation von α-Halogenketonen mit Säureamiden.

2. Condensation der Orthoamidophenole mit der Ameisensäurereihe.

α-Phenyloxazol, C_9H_7NO, (HC——O, $C_6H_5\cdot C$, CH, N). Zuerst von BLÜMLEIN (1) durch Zusammenschmelzen von Formamid und Bromacetophenon erhalten, aber mit einer falschen Constitutionsformel belegt. Erst LEWY, der den Körper durch Erhitzen von Bromacetophenon mit Formamid auf 130—140° erhielt, erkannte seine furfuranartige Natur (2).

Das Phenyloxazol ist ein farbloses, dickes, eigenthümlich riechendes Oel, welches sich an der Luft gelb färbt. In der Kälte erstarrt es strahlig-krystallinisch, schmilzt bei + 6°, und destillirt bei 220—222°.

Chlorhydrat, $C_9H_7NO\cdot HCl$. Weisse, blättrig-krystallinische Masse vom Schmp. 80°

Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO\cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Feine, gelbe Nadeln.

α-μ-Diphenyloxazol, $C_{15}H_{11}NO$, (HC——O, $C_6H_5\cdot C$, $C\cdot C_6H_5$, N). Zuerst von BLÜMLEIN (1), dann von LEWY (3) durch Erhitzen von Bromacetophenon und Benzamid gewonnen. Letzterer stellte erst seine eigentliche Formel fest.

Grosse, farblose Blätter vom Schmp. 102—103° und Siedep. 338—340°. In warmem Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}NO\cdot HCl$. Feine, verfilzte Nädelchen, die von heissem Wasser langsam zersetzt werden.

μ-Methyl-α-Phenyloxazol, $C_{10}H_9NO$, (HC——O, $C_6H_5\cdot C$, $C\cdot CH_3$, N). Aus Bromacetophenon und Acetamid beim Erhitzen (1, 3).

---

chem. Ges. 1888, pag. 925. 5) LEWY, Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 2193. 6) LEWY. Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 2195. 7) S. GABRIEL, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 2220. 8) S. GABRIEL u. TH. HEYMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 2502. 9) S. GABRIEL u. TH. HEYMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 2495. 10) P. ELLFELDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3219. 11) S. GABRIEL u. TH. HEYMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 2499. 12) P. ELLFELDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3220. 13) P. ELLFELDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3220. 14) P. ELLFELDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3224. 15) P. ELLFELDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3295. 16) P. ELLFELDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3226. 17) S. GABRIEL, Ber. d. chem. Ges. 1889, pag. 1150. 18) S. GABRIEL, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 2990. 19) PH. HIRSCH, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 966. 20) LEWY, Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 927. 21) SALOMON, Ber. d. D. chem. Ges. 1893, pag. 1322. 22) CLAISEN, Ber. 24, pag. 3907.

Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 45°, Siedep. 241—242°, die schwach basische Eigenschaften besitzen und in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt, liefert die Base einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man reichlich Benzoësäure.

Chlorhydrat, $C_{10}H_9NO \cdot HCl$. Kleine Nädelchen.

Sulfat, $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche sich bei der Berührung mit kaltem Wasser unter Rotation in Säure und Base zersetzen.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet feine, orangegelbe Nädelchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 130—140°.

Pikrat, $C_{10}H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Schöne citronengelbe Nadeln, die bei 133—134° schmelzen. Sie sind in Weingeist, Aether, Benzol, viel Wasser löslich.

Nitroderivat, $C_{10}H_8(NO_2)NO$, aus der Base und rauchender Salpetersäure gewonnen, bildet lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 156—157° unter vorheriger Dunkelfärbung schmelzen.

Die Oxydation liefert Paranitrobenzoësäure (4). Die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure giebt ein

Paramidoderivat, $C_{10}H_8(NH_2)NO$. Zollange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 114—115°, die nur mässig in kaltem, reichlich in heissem Wasser und ebenso in Alkohol und Aether löslich sind. Die amidirte Base lässt sich leicht diazotiren. Aus dem Diazosalz und Dimethylanilin entsteht ein hübsch violetter, aus Diazosalz und Resorcin ein gelber, aus Diazosalz und β-Naphtol ein rother Farbkörper.

μ-Phenyl-β-Methyloxazol, $C_{10}H_9NO$,

```
CH3·C ——— O
 ‖          |
HC       C·C6H5
   \\    //
     N
```

. Aus Chloraceton und Benzamid (5).

Farbloses, am Licht gelb werdendes Oel von schwachem Geruche und alkalischer Reaction; es erstarrt noch nicht bei 16°. Der Siedepunkt liegt bei 238—241°.

Säuren lösen klar, Wasser fällt aus diesen Lösungen die Base.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Hellgelbe, feine Nädelchen vom Schmp. 170°. Mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak auf 220—230° erhitzt liefert die Base

μ-Methyl-α-phenylimidazol (Phenylglyoxaläthylin), $C_{10}H_{10}N_2$,

```
     CH ——— N
     ‖       ‖
C6H5·C      C·CH3 ,
      \    /
        N
        ·
        H
```

Lange, weisse Nadeln vom Schmp. 158—159°, leicht in starkem Alkohol und in Benzol, leichter in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether löslich. Es ist eine starke Base, die mit Wasserdämpfen langsam flüchtig, aber nicht unzersetzt destillirbar ist (6).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl$. Lange, feine, weisse Nadeln, die bei 242° nach früher eingetretener Zersetzung schmelzen.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Grosse, gelbe, flache Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 210—212°.

Isoxazole.

Isoxazole bilden sich mit Leichtigkeit aus allen Verbindungen, welche die Atomgruppirungen

$$-C-CO-CH_2-CO-C-$$

und

$$-C-CO-\underset{\large R}{\underset{|}{C}H}-CO-C-$$

enthalten, also bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone. Das allgemeine Darstellungsverfahren ist folgendes: Man löst das betreffende Diketon in Eisessig, und erwärmt mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat so lange auf dem Wasserbade, bis eine mit Alkohol verdünnte Probe mit Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr giebt, was meist nach 1—2 Stunden der Fall ist. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, mit Natron alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand von letzterem wird ein bis zweimal rectificirt.

Je nachdem man von einem einfachen oder monalkylirten Diketon ausgeht, erhält man αγ- oder αβγ-Alkylisazole.

```
      ┌──────┐— R            R —┌──────┐— R
      │      │        und       │      │
R —   \      / N            R — \      / N
        \  /                      \  /
         O                         O
```

Diese Ortsbezeichnung folgt einem Vorschlage Claisens (22), die Plätze innerhalb des Isoxazolringes folgendermaassen zu bezeichnen:

```
β  HC ┌──────┐ CH  γ
      ‖      ‖
α  HC \      / N
        \  /
         O
```

α-Alkylirte Isoxazole können nach dem oben angegebenen Verfahren aus den Ketoaldehyden, R — CO — CH_2 — COH, gewonnen werden. Dieselben zeichnen sich durch grosse Unbeständigkeit aus.

Isoxazolsäuren und zwar α-Alkyl-γ-carbonsäuren,

```
     ┌──────┐— COOH
     │      │
R —  \      / N
       \  /
        O
```

entstehen aus den Ketonoxalsäuren R — CO — CH_2 — CO — COOH, die Aether aus den Ketonoxaläthern (Tingle, Brömme). Die entsprechenden α-Alkylisoxazole lassen sich aus ihnen nicht darstellen (Claisen).

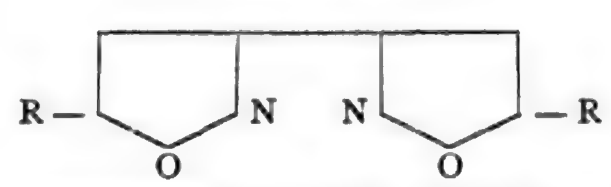
αγ-Alkyl-β-carbonsäuren,

```
COOH ┌──────┐ R
     │      │
R —  \      / N
       \  /
        O
```

entstehen aus den β-Diketonmesocarbonsäureäthern $R-CO-\underset{COOC_2H_5}{\underset{|}{C}H}-CO-R$.

(Zedel, Hori). Glatte Kohlensäureabspaltung lassen auch diese Säuren nicht zu (Claisen).

Di-isoxazole,



entstehen aus den Oxalyldiketonen, $C_2O_2(CH_2 \cdot CO \cdot R)_2$, und Hydroxylamin. Die Einwirkung erfolgt schrittweise, z. B. erhält man aus dem Oxalyldiaceton:

$$\begin{matrix} CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

zuerst das Monoïsoxazol, CH_3— [Ring mit N, N] —$CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, als Endprodukt entsteht das alkaliunlösliche α-α-Dimethyl-Diisoxazol:

CH_3— [Ring N O] [Ring N O] —CH_3

Im einzelnen muss auf die Arbeiten CLAISEN's und seiner Schüler hingewiesen werden (CLAISEN und LOWMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 1149; ZEDEL, Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 2178; CLAISEN und STOCK, Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 130.)

Oxazoline

μ-Methyloxazolin, C_4H_7NO, (H_2C—O, H_2C—N=$C \cdot CH_3$), aus Bromäthylaminbromhydrat, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, oder auch ohne Natriumacetat, und darauffolgender Behandlung des entstandenen Syrups mit Natriumpikratlösung in Form des Pikrats erhalten (7, 8).

Die Base selbst lässt sich aus dem Pikrat durch Alkali nicht in reinem Zustande isoliren. Bei dieser Behandlung scheidet sich ein einen eigenthümlich-süsslichen, an Chinolin erinnernden Geruch aufweisendes Oel ab, welches aber schon Zersetzungsprodukte enthält (7).

Pikrat, $C_4H_7NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bildet gelbe Krystallblätter, welche bei 145° zu sintern beginnen und bei 147—149°, nach 1tägigem Stehen über Schwefelsäure oder nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 157—159° schmelzen (7). Beim Kochen des Pikrats entsteht unter Aufnahme von Wasser das pikrinsaure Amidoäthylacetat, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

μ-Phenyloxazolin, C_9H_9NO, (H_2C—O, H_2C—N=$C \cdot C_6H_5$), wird auf folgende Weise erhalten.

1. Man löst Bromäthylbenzamid möglichst schnell in heissem Wasser und fügt zur Lösung Natronlauge hinzu.

2. 1 Mol. Bromäthylbenzamid und 1 Mol. Natron werden in verdünnter wässriger oder 1 Mol. Bromäthylbenzamid und 1 Mol. Kali werden in alkoholischer Lösung kurze Zeit erhitzt (9).

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unzersetzt bei 242—243° siedet. Die Base besitzt einen eigenthümlichen, Phenylthiazolin-ähnlichen Geruch und brennenden Geschmack, ist mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser in geringem Maasse löslich. Mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·49 eingedampft, giebt die Base Bromäthylbenzamid. Kocht man aber die bromwasserstofffreie Lösung des Bromhydrats der Base, so entsteht eine um 1 Mol. Wasser reichere Base, das β-Amidoäthylbenzoat,

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\ NH_2 \end{array}$$

Wie Bromwasserstoffsäure wirkt auch Salzsäure.

Platindoppelsalz, $(C_9H_9NO\cdot HCl)_2PtCl_4$. Bildet schwerlösliche, orangegelbe Nadeln.

Pikrat, $C_9H_9NO\cdot C_6H_3N_3O_7$. Schwerlösliche, gelbe Nadeln, welche bei 177° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

Chromat, $(C_9H_9NO)_2\cdot H_2Cr_2O_7$. Gelbrothe Nadeln.

Ferrocyanat. Gelblichgrüner, feinpulverig-krystallinischer Niederschlag.

μ-m-Nitrophenyloxazolin, $C_9H_8N_2O_3$,

$$\begin{array}{lcl} H_2C & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & & C\cdot C_6H_4(NO_2) \\ & \diagdown N \diagup\!\!\!= & \end{array},$$

aus β-Bromäthyl-m-Nitrobenzamid und alkoholischem Kali (10).

Lange, schmale, rechtwinkelige Blättchen vom Schmp. 118·5—119·5, die mit Wasser schwer flüchtig sind.

Platindoppelsalz, $(C_9H_8N_2O_3\cdot HCl_2)PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen vom Schmp. 195°.

Pikrat, $C_9H_8N_2O_3\cdot C_6H_3N_3O_7$. Schmp. 145—146°.

Bichromat, orangegelbe Nädelchen vom Schmp. 195°.

Ferrocyanat, Gelbgrünes, krystallinisches Pulver.

μ-Phenyl-β-Methyloxazolin, $C_{10}H_{11}NO$,

$$\begin{array}{lcl} CH_3\cdot HC & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & & C\cdot C_6H_5 \\ & \diagdown N \diagup\!\!\!= & \end{array},$$

aus β-Brompropylbenzamid in derselben Weise wie das Phenyloxazolin (s. o.) zu erhalten, nur dass man statt alkoholischen Kalis auch Kaliumsulfhydrat nehmen kann (11).

Wasserhelles Oel vom Siedep. 243—244° unter 750 Millim. Druck, welches ähnlichen Geruch und Geschmack hat, wie die nichtmethylirte Phenylbase (s. o.). Ueberschüssige Bromwasserstoffsäure regenerirt β-Brompropylbenzamid; dampft man dagegen das Bromhydrat der Base bei Abwesenheit von überschüssiger Bromwasserstoffsäure ein, so entsteht das β-Amidopropylbenzoat:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CHO\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot NH_2 \end{array}$$

Wie Bromwasserstoffsäure wirkt auch Salzsäure.

μ-m-Nitrophenyl-β-Methyloxazolin, $C_{10}H_{10}N_2O_3$,

$$\begin{array}{lcl} CH_3\cdot HC & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & & C\cdot C_6H_4(NO_2) \\ & \diagdown N \diagup\!\!\!= & \end{array},$$

aus β-Brompropyl-m-Nitrobenzamid und alkoholischem Kali (12).

Lange, tafelförmige, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 85—86°, die mit Wasser schwer flüchtig sind.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}N_2O_3\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, bildet gelbrothe, quadratische, flache Krystalle vom Zersetzungsschmelzpunkt 195—196°.

Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 152—153°.

Bichromat, nicht erstarrendes Oel.

Ferrocyanat. Gelbgrüner, aus zarten Nadeln bestehender Niederschlag.

μ-Benzyloxazolin, $C_{10}H_{11}NO$,

$$\begin{array}{lcl} H_2C & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & \diagdown\!\!=\!\!\diagup & C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ & N & \end{array}$$

, aus β-Bromäthylphenylacetamid und wässrigem Natron oder alkoholischem Kali (13).

Nicht erstarrendes Oel von schwachem, aber durchdringendem Geruche und beissendem Geschmack.

Pikrat, $C_{10}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 130—131°.

μ-Benzyl-β-Methyloxazolin, $C_{11}H_{13}NO$,

$$\begin{array}{lcl} CH_3\cdot HC & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & \diagdown\!\!=\!\!\diagup & C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ & N & \end{array}$$

, aus β-Brompropylphenylacetamid bei längerem Liegen, oder schneller beim Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali (14). Noch nicht isolirt.

Platindoppelsalz und Pikrat ($C_{17}H_{16}N_4O_8$) sind schwer löslich.

μ-o-Tolyloxazolin, $C_{10}H_{11}NO$,

$$\begin{array}{lcl} H_2C & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & \diagdown\!\!=\!\!\diagup & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ & N & \end{array}$$

, aus Bromäthyl-o-toluylamid und Alkali (21).

Farbloses Oel vom Siedep. 254—255° (Bar. 755·5), welches sich beim Eindampfen mit Säuren zersetzt. Bei Anwendung einer äquimolekularen Menge Säure entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser das Amidoäthyl-o-toluylat, $NH_2\cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch überschüssige Bromwasserstoffsäure wird Bromäthyl-o-toluylamid regenerirt.

Beim Eindampfen des Oxazolins mit überschüssiger Salzsäure ($d = 1\cdot19$) entsteht Chloräthyl-o-toluylamid, $Cl \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_7H_7$.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet ein orangefarbenes Krystallpulver vom Zersetzungsschmelzpunkt 188—189°.

Pikrat, $C_{10}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 144—145°.

β-Methyl-μ-o-tolyloxazolin, $C_{11}H_{13}NO$,

$$\begin{array}{lcl} CH_3\cdot HC & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & \diagdown\!\!=\!\!\diagup & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ & N & \end{array}$$

, aus β-Brompropyl-o-toluylamid beim Kochen mit Alkali (21).

Oel vom Siedep. 257—258° (Bar. 763 Millim.) Dasselbe verhält sich gegen Säuren ganz so, wie die nicht methylirte Base.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rhombische Blättchen vom Schmp. 180—181°.

Pikrat, $C_{11}H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 128—129°.

Bichromat. Orangefarbenes Oel.

μ-o-Tolyloxazolin, $C_{10}H_{11}NO$,

$$\begin{array}{lcl} H_2C & \text{———} & O \\ | & & | \\ H_2C & \diagdown\!\!=\!\!\diagup & C\cdot C_6H_4\cdot CH^3 \\ & N & \end{array}$$

, aus Bromäthyl-p-toluylamid und Alkohol (21).

Schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 66° und Siedep. 264 bis 265° (Bar. 760·2 Millim.) Dieselben verhalten sich gegen Säuren wie das o-Oxazolin.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln vom Zersetzungsschmelzpunkt 185—186°.

Pikrat, $C_{10}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 187—188°.

β-Methyl-μ-p-tolyloxazolin, $C_{11}H_{13}NO$,

$CH_3 \cdot HC$ — O

H_2C — $C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$,

N

aus β-Brompropyl-p-toluylamid und Alkali (21).

Oel vom Siedep. 264—265° (Bar. 754 Millim.), welches im Allgemeinen die Eigenschaften der drei zuletzt beschriebenen Oxazoline zeigt.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene, flache Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 183—184°.

Pikrat, $C_{11}H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 182—183°.

Bichromat. Farbloses Oel.

μ-Cinnamenyloxazolin, $C_{11}H_{11}NO$,

H_2C — O

H_2C — $C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

N

Aus β-Bromäthylcinnamylamid und alkoholischem Kali (15).

Strahlig krystallinische Masse, die sich aus Ligroïn in grossen, anscheinend rhombischen, gezackten, durchsichtigen Krystallen ausscheidet, die an der Luft, schneller über Schwefelsäure Krystallligroïn abgeben und undurchsichtig werden. Die ligroïnhaltige Substanz schmilzt bei 55—56° unter vorhergehender Sinterung, die ligroïnfreie sintert bei 48° und schmilzt bei 52—53°.

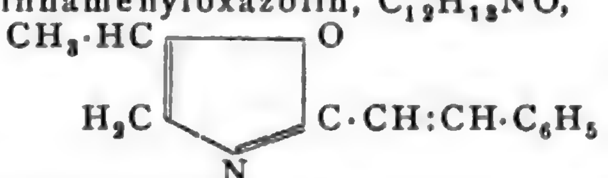
Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet ein orangefarbenes Krystallpulver, dessen Zersetzungsschmelzpunkt bei 193—194° liegt.

Pikrat, $C_{11}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 188—189°.

Bichromat. Orangegelbe Nadeln.

Ferrocyanat. Strohgelber, krystallinischer Niederschlag.

β-Methyl-μ-Cinnamenyloxazolin, $C_{12}H_{13}NO$,



Aus β-Brompropylcinnamylamid beim Kochen mit Wasser oder alkoholischem Kali (16).

Grosse, durchsichtige Krystalle, die aus Ligroïn mit Krystallligroïn krystallisiren, letzteres aber an der Luft, schneller über Schwefelsäure abgeben, wobei sie undurchsichtig werden. Ligroïnfrei schmelzen sie bei 80—81°.

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Schmilzt unter Aufschäumen bei 197—198°.

Pikrat, $C_{12}H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Zarte Nadeln vom Schmp. 182—183°.

Bichromat. Gelbrothe Nadeln.

Ferrocyanat. Gelbes, krystallinisches Pulver.

Oxazolidine.

μ-Jmidooxazolidin (Aethylenpseudoharnstoff), $C_3H_6N_2O$,

H_2C — O

H_2C — C:NH.

N

H

Aus Bromäthylaminbromhydrat und Kaliumcyanat (17).

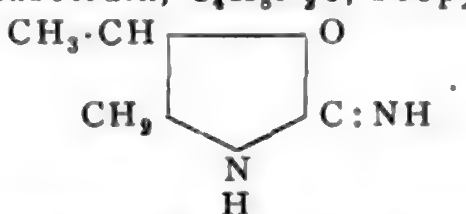
Hygroskopische, langfaserige Krystallmasse, die schwierig zu reinigen ist.

Platindoppelsalz, $(C_3H_6N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4$, entsteht aus absoluter alkoholischer Platinchlorid- und ebensolcher Chlorhydratlösung in Form mikroskopischer, gelber, etwas abgeflachter Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Goldsalz, $C_3H_6N_2O\cdot HCl\cdot AuCl_3$. Orangefarbene, zackige Blättchen (aus warmem Wasser).

Pikrat, $C_3H_6N_2O\cdot C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe Nadeln (aus heissem Wasser), die unter vorherigem Erweichen bei 186—188° schmelzen.

μ-Imido-β-Methyloxazolidin, $C_4H_8N_2O$, Propylenpseudoharnstoff,



Aus Allylharnstoff und rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (18) oder aus Kaliumcyanat und β-Brompropylaminbromhydrat (19) erhalten.

Platindoppelsalz, $(C_4H_8N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4$ (19).

Pikrat, $C_4H_8N_2O\cdot C_6H_3N_3O_7$. Lange, glänzende Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 185—186 (18).

μ-Methyl-α-Phenyloxazolidin, $C_{10}H_{13}NO$,

H_2C — O
$C_6H_5\cdot HC$ — $CH\cdot CH_3$
N
H

Aus μ-Methyl-α-Phenyloxazolin (pag. 686) durch Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol (20).

Farbloses, widerwärtig riechendes Oel vom Siedep. 248—251°. In Alkohol, Aether, concentrirten Säuren leicht löslich. Aus den Lösungen fällt Wasser die Base.

Benzoyl-μ-Methyl-α-Phenyloxazolidin, $C_{10}H_{12}NO\cdot CO\cdot C_6H_5$, entsteht aus Base und Benzoësäureanhydrid. Es bildet concentrisch gruppirte, asbestartig aussehende Nädelchen, die bei 140° schmelzen und sich scheinbar unzersetzt destilliren lassen. Sie sind in heissem Alkohol, Aether, Benzol leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich.

Selenazole.*)

μ-Amidoselenazole, μ-Selenazylamine.

μ-Amidoselenazol, μ-Selenazylamin, $C_3H_4N_2Se$,

HC — Se
HC — $C\cdot NH_2$
N

entsteht aus Selenharnstoff und Dichloräther im Sinne der Gleichung:

*) 1) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 308. 2) HOFMANN, Chem. Ann. 250, pag. 305. 3) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 307. 4) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 312. 5) HOFMANN, Ann. Chem. 280, pag. 312. 6) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 313. 7) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 315. 8) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 320. 9) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 316. 10) HOFMANN, Ann. Chem. 250, pag. 317. 11) HOFMANN, Ann. chem. 250, pag. 318. 12) W. BARINGER, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 1003. 13) W. BARINGER, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 1005.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C_2H_5O\cdot CHCl \end{array} + \begin{array}{l} NSe \\ | \\ C\cdot NH_2 \\ HN\!\!= \end{array} = \begin{array}{l} HC \text{———} Se \\ \| \qquad\qquad | \\ HC \qquad C\cdot NH_2\cdot HCl \\ \quad \diagdown N \diagup \end{array} + HCl + C_2H_6O \quad (1).$$

Darstellung. Man löst Selenharnstoff mit soviel Natriumacetat, als zur Neutralisation der entstehenden Salzsäure erforderlich ist, in wenig Wasser auf, fügt Dichloräther hinzu und erwärmt gelinde bis zur vollständigen Lösung des letzteren. Das Reactionsprodukt wird mit Potasche alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug mit ausgeglühter Potasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Selenazylamin in Krystallen.

Das Selenazylamin bildet (aus Benzol) schöne, fast weisse Nädelchen vom Schmp. 121°. Es ist in Aether und Alkohol leicht, in Benzol und Wasser ziemlich leicht löslich, reagirt stark alkalisch, vermag jedoch aus Chlorammonium selbst beim Kochen kein Ammoniak auszutreiben. Letzteres rührt wahrscheinlich daher, dass sich die Base beim Kochen mit Wasser vollständig zersetzt.

Platindoppelsalz, $(C_3H_4SeN_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer, orangerother Niederschlag, der in Wasser leicht löslich ist, sich aber nicht unzersetzt umkrystallisiren lässt.

Acetylselenazylamin, $C_3SeN_2H_3\cdot C_2H_3O$, entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus viel heissem Wasser oder Alkohol in Nädelchen, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen (1).

α-Methylselenazylamin, Amidomethylselenazol, $C_4H_6N_2Se$,

$$\begin{array}{l} HC \text{———} Se \\ \| \qquad\qquad | \\ CH_3\cdot C \qquad C\cdot NH_2 \\ \quad \diagdown N \diagup \end{array},$$

entsteht beim gelinden Erwärmen molekularer Mengen von Selenharnstoff mit Chloraceton. (Arbeitet man in grösseren Mengen, so ist Erwärmen unnötig) (2).

Schöne, breite Nädelchen vom Schmp. 79—80°, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Ligroïn unlöslich sind. Wasser löst ebenfalls, besonders beim Erwärmen, beim Verdunsten desselben hinterbleibt aber nur eine gelbe Schmiere. Das Methylselenazylamin ist eine ausgesprochene Base von stark alkalischer Reaction, die mit Mineralsäuren gut krystallisirende Salze bildet (2).

Platindoppelsalz, $(C_4H_6N_2Se\cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangerother, schwerlöslicher, krystallinischer Niederschlag, der nicht ohne starke Zersetzung umkrystallisirt werden kann.

Acetylamidoselenazol, $(C_3NSe)H(CH_3)NHCOCH_3$, durch Erwärmen der freien Base mit Essigsäureanhydrid entstanden, stellt aus heissem Benzol schöne Nadeln vom Schmp. 122° dar, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

α-Phenylselenazylamin, α-Phenyl-μ-Amidoselenazol, $C_9H_8N_2Se$,

$$\begin{array}{l} HC \text{———} Se \\ \| \qquad\qquad | \\ C_6H_5\cdot C \qquad C\cdot NH_2 \\ \quad \diagdown N \diagup \end{array},$$

entsteht beim Eintragen von Selenharnstoff in geschmolzenes Bromacetophenon (3).

Das Phenylselenazylamin bildet feine Nädelchen vom Schmp. 132°, die in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol löslich sind. Es reagirt zwar neutral, löst sich aber leicht in Säuren und giebt mit diesen meist schwerlösliche Salze.

Bromhydrat, $(C_3NSe)H(C_6H_5)NH_2Br$. Glänzende, gelblich gefärbte Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind (3).

Platindoppelsalz. Unlöslicher, orangerother Niederschlag.

α-Methylselenazylamin-β-carbonsäure, $C_5N_6N_2SeO_2$,

$$\begin{array}{ccc} COOH-C & \text{———} & Se \\ \| & & | \\ CH_3\cdot C & & C\cdot NH_2 \\ & N & \end{array}.$$

Darstellung. Aequivalente Mengen von Selenharnstoff und Chloracetessigester werden auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erwärmt, bis sich die Masse in ein Krystallmehl verwandelt hat. Durch Umkrystallisiren desselben aus Wasser erhält man das Chlorhydrat der Säure (4).

Die Säure bildet feine Nädelchen, die getrocknet gegen 195° unter Zersetzung schmelzen. Die lufttrockene Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welch' letzteres zwischen 110 und 120° entweicht. In Wasser ist sie ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie reagirt schwach sauer, vermag aber Carbonate nicht zu zersetzen, obgleich sie sich in ätzenden Alkalien leicht löst. Ihre Metallsalze sind sämmtlich leicht löslich.

Chlorhydrat, $C_5H_7N_2SeClO_2$. Spiessige Krystallblättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und sauer reagiren.

Platindoppelsalz, Orangefarbener Niederschlag.

Acetylderivat, $(C_3SeN)(CH_3)(COOH)NH\cdot C_2H_3O$, aus Säure und Essigsäureanhydrid, bildet kleine Nädelchen, welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Die Acetylverbindung ist selbst in heissem Wasser fast gar nicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Als starke Säure verbindet sie sich leicht mit Alkalien und entwickelt sogar mit Carbonaten Kohlensäure. Krystallisirte Salze sind jedoch nicht zu erhalten, da sich die Lösungen beim Concentriren zersetzen (4).

Oxyselenazole.

Selenhydantoïn, $C_3H_4N_2SeO$,

$$\begin{array}{ccc} H_2C & \text{———} & Se \\ | & & | \\ OC & & C:NH \\ & N & \\ & H & \end{array}.$$

Darstellung: Aequivalente Mengen von Selenharnstoff und Chloressigsäure werden unter Zusatz von etwas Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung setzt beim Erkalten das salzsaure Salz des Hydantoïns ab (5).

Das Selenhydantoïn bildet kurze, dicke Kryställchen, die bei 160° schmelzen und in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich sind. Es ist eine ausgesprochene Base von alkalischer Reaction und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze (5).

Platindoppelsalz. Orangefarbener Niederschlag.

αμ-Dioxyselenazol, ψ-Dioxyselenazol, $C_3H_3O_2NSe$,

$$\begin{array}{ccc} HC & \text{———} & Se \\ \| & & | \\ HOC & & COH \\ & N & \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccc} H_2C & \text{———} & Se \\ | & & | \\ OC & & CO \\ & N & \\ & H & \end{array},$$

entsteht aus dem eben beschriebenen Hydantoïn gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{c} H_2C\text{———}Se \\ OC\qquad C{:}NH{\cdot}HCl \\ N \\ H \end{array} + H_2O = NH_4Cl + \begin{array}{c} H_2C\text{———}Se \\ OC\qquad CO \\ N \\ H \end{array} \quad (6).$$

Centimeterlange Prismen (aus warmem Wasser) vom Schmp. 147°. In Alkohol leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Mit letzterem bildet das Dioxyselenazol sehr leicht übersättigte Lösungen. Es besitzt einen schwach süsslichen, kaum säuerlichen Geschmack und ist geruchlos, obgleich es schon unter 100° sublimirt. Es färbt Lackmus schwach sauer, besitzt aber nur phenolartige Eigenschaften, indem es sich zwar in Natronlauge leicht, aber in Carbonatlösungen nicht leichter als in Wasser auflöst. Salze mit Säuren existiren nicht. Von Schwermetallsalzen giebt Mercuronitrat einen grauen, Mercurichlorid einen weissen, Silbernitrat einen gelben, beim Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag (6).

Kohlenwasserstoffsubstituirte Selenazole.

α-μ-Dimethylselenazol, C_5H_7NSe, $\begin{array}{c} HC\text{———}Se \\ CH_3{\cdot}C\qquad C{\cdot}CH_3 \\ N \end{array}$, entsteht aus Selenacetamid (7) und Chloraceton (8).

Oel, welches täuschend wie Dimethylthiazol riecht. (Nicht analysirt).

μ-Phenyl-α-Methylselenazol, $C_{10}H_9SeN$, $\begin{array}{c} HC\text{———}Se \\ CH_3{\cdot}C\qquad C{\cdot}C_6H_5 \\ N \end{array}$.

Darstellung: Molekulare Mengen von Selenbenzamid und Chloraceton werden unter Zusatz von etwas Alkohol einige Zeit stehen gelassen. Das Produkt wird mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert (9).

Gelbliches, ziemlich dünnflüssiges Oel, welches bis auf einen geringfügigen Rückstand unzersetzt bei 282—283° unter 737 Millim. Druck destillirt. Der Körper ist in Wasser nur spurenweise löslich, aber mit allen übrigen Lösungsmitteln leicht mischbar und besitzt einen sehr angenehmen Fruchtgeruch. Er reagirt nicht alkalisch und liefert nur mit starken Säuren krystallisirte, nicht leicht lösliche Salze, die indessen von Wasser zum Theil zersetzt werden (9).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NSe{\cdot}HCl)_2PtCl_4$, bildet blassgelbe Nädelchen, zeigt jedoch nur beim Ausscheiden aus einer Lösung von überschüssigem Platinchlorid obige Zusammensetzung. Durch Waschen mit Wasser oder Alkohol wird Platinchlorid fortgeführt. Das Doppelsalz ist in Wasser etwas löslich und lässt sich in einer Lösung von überschüssigem Platinchlorid ohne Zersetzung concentriren.

α-μ-Diphenylselenazol, $C_{15}H_{11}SeN$, $\begin{array}{c} HC\text{———}Se \\ C_6H_5{\cdot}C\qquad C{\cdot}C_6H_5 \\ N \end{array}$. Aus Bromacetophenon und Selenbenzamid (10).

Es krystallisirt aus Alkohol in hübschen Blättchen vom Schmp. 99°, die in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser gar nicht löslich sind. Es ist ganz geruchlos und so schwach basisch, dass es sich nur in ganz concentrirten Säuren auflöst, nach dem Verdunsten derselben aber unverändert zurückbleibt.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NSe \cdot HCl)_2PtCl_4$. Undeutlich krystallinischer, blassgelber Niederschlag, der durch Wasser zum Theil zersetzt wird.

α-Methyl-μ-Phenylselenazol-β-carbonsäure, $C_{11}H_9O_2SeN$,

$$\begin{array}{ccc} COOH \cdot C & — & Se \\ \| & & | \\ CH_3 \cdot C & & C \cdot C_6H_5 \\ & \searrow N \swarrow & \end{array},$$

entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Chloracetessigester auf Selenbenzamid (11).

Die Säure krystallisirt aus Benzol in Form kleiner Nädelchen, die bei 206—207° unzersetzt schmelzen. Sie ist in Alkohol und Benzol erheblich löslich, sehr wenig in Wasser und Aether. Gegen 130° beginnt sie zu sublimiren und zwar unzersetzt. In alkoholischer Lösung reagirt sie sauer, ist sowohl in Basen und Carbonaten, als auch in Säuren löslich und bildet mit beiden krystallisirte Verbindungen. Mit den meisten Metallsalzen entstehen, am besten aus neutraler Lösung der Säure, Niederschläge, so mit Quecksilber-, Silber- und Bleisalzen weisse, mit Kupfersalzen blaugrüne, mit Kobaltsalzen rosenrothe und mit Eisenoxydsalzen rostgelbe Fällungen (11).

Nitrat, $C_{11}H_9O_2SeN \cdot HNO_3$. Hübsche Nadeln, schwer löslich.

Silbersalz, $C_{11}H_8O_2SeN \cdot Ag$.

Aethylester. Mikroskopische, rechtwinklige, übereinandergeschobene Täfelchen (aus benzolischer Lösung durch Ligroïn gefällt) vom Schmp. 123—124°.

Selenazoline

sind bisher nicht bekannt.

Selenazolidine.

μ-Imidoselenazolidin, Aethylen-ψ-Selenharnstoff, $C_3H_6N_2Se$,

$$\begin{array}{ccc} H_2C & — & Se \\ | & & | \\ H_2C & & C:NH \\ & \searrow N \swarrow & \\ & H & \end{array}.$$

Aus Bromäthylamin und Selencyankalium (12).

Leicht veränderliches, erstarrendes Oel. Liefert bei der Oxydation mit Brom Aethylen-ψ-Harnstoff.

Bromhydrat, $C_3H_6N_2Se \cdot HBr$. Nadeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 170°, leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und Eisessig, gar nicht in absolutem Aether löslich.

Platindoppelsalz, $(C_3H_6N_2Se \cdot HCl)_2PtCl_4$. Mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Würfel.

Pikrat. Derbe Nadeln, die bei 220° unter Schwärzung und Aufschäumen schmelzen.

μ-Imido-β-Methylselenazolidin, Propylen-ψ-Selenharnstoff, $C_4H_8N_2Se$,

$$\begin{array}{ccc} CH_3 \cdot HC & — & Se \\ | & & | \\ H_2C & & C:NH \\ & \searrow N \swarrow & \\ & H & \end{array}.$$

Aus Selencyankalium und β-Brompropylamin (13). Nicht frei dargestellt.

Platindoppelsalz, $(C_4H_8N_2Se \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Krystallblättchen.

Pikrat, $C_4H_8N_2Se \cdot C_6H_3N_3O_7$. Baumartig verzweigte Krystalle, welche bei 110° unter Zersetzung schmelzen.

A. Matzdorff.

Thierstoffe.*) Unter »Thierstoffen« sind Stoffwechselprodukte des thierischen Organismus verstanden; es liegt in der Natur der Sache, dass viele derselben, deren Constitution genau erforscht ist, sich als zu chemischen Gruppen gehörig herausgestellt haben, bei denen sie denn auch in diesem Handwörterbuche besprochen sind; in dem folgenden Artikel wird man daher vorzugsweise nur solche »Thierstoffe« antreffen, deren ungenügend erforschte Struktur ihre Einreihung in eine grössere Gruppe bisher unmöglich machte; solche Körper, von denen man nicht viel mehr als ihren Namen und ihre Herkunft kennt, werden entweder nur angedeutet oder ganz übergangen werden.

Age, Axin ist das Fett einer mexikanischen Coccus-Art (Coccus-Axin); es besteht aus den Glyceriden der Laurinsäure und Axinsäure, $C_{18}H_{28}O_2$ (1).

Ambraïn, $C_{25}H_{48}O$ (?), findet sich in der grauen Ambra; diese wird in den Tropen, in Stücken auf dem Meere schwimmend, oder auch an den Küsten gefunden; sie ist vielleicht eine Art Gallen- oder Darmstein der Pottwale. Dient zum Parfümiren. Das Ambraïn bildet feine Nadeln vom Schmp. 36° (15).

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, findet sich in den spanischen Fliegen (*Lytta vesicatoria*) (42) und einigen anderen Käfern (*Mylabris cichorii* u. a.) zu etwa 4 ℥ (43).

Darstellung: Nach warmen Tagen, Ende Mai und im Juni, werden die erstarrten Thierchen bei Sonnenaufgang von den Bäumen — Eschen, Hollunder, Jasmin — geschüttelt und durch Aether-Dämpfe oder Schwefelkohlenstoff in Flaschen getödtet. Dann werden sie gepulvert und mit 13 Thln. gebrannter Magnesia zum Brei angerührt, den man im Wasserbade zur Trockne bringt. Den Rückstand übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird das Cantharidin mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt.

Das Cantharidin bildet trimetrische Tafeln (44, 45) a:b:c = 0·88352:1: 0·538763; Schmp. 218° (46). Die Dampfdichte ist zu 6·5 gefunden. Es zieht auf der Haut Blasen. Es löst sich in 30000 Thln. kaltem und in 15000 Thln. heissem Wasser, dem 1 ℥ Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·84 zugesetzt ist; leicht wird es von Ameisensäure aufgenommen (47). 100 Thle. 92proc. Alkohol lösen bei 18° 0·03 Thle.; 100 Thle. Schwefelkohlenstoff 0·06 Thle.; 100 Thle. Aether 0·11 Thl.; 100 Thle. Benzol 0·2 Thl.; 100 Thle. Chloroform 1·20 Thle. Cantha-

*) Literatur: 1) HOPPE, Jahresber. 1860, pag. 324. 2) KOSSEL, Arch. f. Anat. u. Physiol. phys. Abthl. 1891; Verhandl. d. physiol. Ges. zu Berlin 1891, No. 15 u. 16. 3) PARKUS, Journ. pr. Ch. N. F. 24, pag. 310. 4) THUDICHUM, Grundzüge d. anatom. u. klin. Chemie, Berlin 1886. 5) THIERFELDER, Zeitschr. physiol. Chem. Bd. 14, pag. 209. 6) GEOGHEGAN, Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 332. 7) HOPPE-SEYLER, Med. chem. Unters. Berlin 1871, pag. 486. 8) SUNDVIK, Zeitschr. physiol. Chem. 5, pag. 384. 9) LEDDERHOSE, Zeitschr. physiol. Chem. 2, pag. 213; 4, pag. 139. 10) TIEMANN, Ber. 17, pag. 213. 11) LANDOLT, Ber. 19, pag. 156. 12) TIEMANN, Ber. 19, pag. 52. 13) FOCK, Ber. 19, pag. 156. 14) BAUMANN, Ber. 19, pag. 3220. 15) PELLETIER, Ann. Chem. 6, pag. 25. 16) TICHOMIROW, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 523. 17) C. FR. W. KRUKENBERG, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 241. 18) REIMER, Jahresber. d. Chem. 1872, pag. 1016. 19) KRUKENBERG, Ber. 17, pag. 1845; vergl. physiol. Studien, Heidelberg 1881, 5. Abth., pag. 1—16. 20) WOLLASTON, Ann. chim. phys. (1) 76, pag. 22. 21) TÖL, Ann. Chem. 96, pag. 247. 22) GOLDMANN u. BAUMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, pag. 254; BRENSINGER, das. 16, pag. 552. 23) R. KÜLZ, Zeitschr. f. Biolog. 27, pag. 415. 24) CLOËTTA, Ann. Chem. 99, pag. 299. 25) SCHEERER, Jahresber. f. Chem. 1857, pag. 561. 26) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. II, 23, pag. 328. 27) KÜLZ, Ber. 15, pag. 1401. 28) MAUTHNER, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. 85, II. 20. IV. 1882. 29) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 330. 30) BAUMANN, Ber. 15, pag. 1734. 31) DEWAR u. GAMGEE, Zeitschr. phys.

ridin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid entsteht in glatter Reaction o-Xylol: $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{10} + CO + CO_2 + H_2O$. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol entstehen bei 129° schmelzende Krystalle $C_{10}H_{14}O_3$ (47a); liefert mit Diaminen Condensationsprodukte (47a). Erhitzt man 1 Mol. Cantharidin mit etwas mehr als 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 10 Thln. Alkohol 8 bis 10 Stunden lang auf 160—180°, so entsteht

Cantharidoxim, $C_{10}H_{13}NO_4$, in langen Nadeln (aus Aether) des monosymmetrischen Systems (45) vom Schmp. 166°, die in kaltem Wasser wenig, in warmem sowie in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Concentrirte Salzsäure zerlegt das Oxim bei 150° glatt in die Componenten (48).

Silbersalz, $Ag \cdot C_{10}H_{12}NO_4$, bildet vierseitige Prismen.

Methylester, $C_{10}H_{12}NO_4.CH_3$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, bildet grosse Prismen (aus Aether) vom Schmp. 134°, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Cantharidphenylhydrazon, $C_{16}H_{18}N_2O_3$ (49), entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Cantharidin mit 4 Thln. Phenylhydrazin und 2 Thln. 50proc. Essigsäure im Oelbade auf 135—140° neben einem farblose Nadeln vom Schmp. 130 bis 131° bildenden Körper $C_{16}H_{21}N_4O_2$. — Es krystallisirt im trimetrischen System; a:b:c = 0·78418:1:0·47718 (50). Schmp. 237—238°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Benzol, leicht aber in Aceton. Wird durch rauchende Salpetersäure nitrirt (47a, 49a).

Cantharidphenylhydrazonhydrat, $C_{16}H_{20}N_2O_4$,

$$C_9H_{12}O_3 : C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown (NH) \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$$

entsteht neben dem vorigen; (49a) Schmp. 194°. Geht beim Erhitzen, sowie beim Behandeln mit Phenylhydrazin oder Anilin in das Hydrazon über.

Cantharidinimid, $C_{10}H_{12}(NH)O_3$, entsteht beim Erhitzen von Chantharidin mit alkoholischem Ammoniak auf 180°. Es bildet monokline Prismen vom Schmp. 200—201°; a:b:c = 0·993766:1:0·445367; β = 72° 9′ (49). Es ist gegen Aetzalkalien sehr widerstandsfähig und entwickelt selbst bei längerem Kochen damit kein Ammoniak. Geht beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in perlmutterglänzende Krystalle $C_{10}H_{11}NO_2$ vom Schmp. 137° über.

Acetylcantharidinimid, $C_{10}H_{12}NO_3C_2H_3O$ wird durch Erhitzen des

---

Chem. 3, pag. 329. 32) MAUTHNER, Ber. 17, pag. 293; 18, pag. 451. 33) BAUMANN, Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 305. 34) v. UDRANSZKY u. BAUMANN, Z. phys. Chem. 15, pag. 88. 35) SCHARLING, Jahresber. d. Chem. 1847/48, pag. 567. 36) HILGER, Ber. 6, pag. 166. 37) WÄLCHLI, J. pr. Ch. II, 17, pag. 71. 38) HORBACZEWSKI, Zeitschr. phys. Chem. 6, pag. 330. 39) SCHULTZE, Ann. Chem. 71, pag. 294. 40) ERRLENMEYER u. SCHOEFFER, Jahresber. d. Chem. 1859, pag. 596. 41) HORBACZEWSKI, Mon. d. Chem. 6, pag. 639. 52) ROBIQUET u. THIERRY, Ann. Chem. 15, pag. 315. 43) WARNER, Jahresber. d. Chem. 1857, pag. 566; FERRER, Jahresber. d. Chem. 1860, pag. 597. 44) MARIGNAC, Jahresber. d. Chem. 1855, pag. 755; HAUSHOFER, daselbst 1882, pag. 366. 45) NEGRI, Ber. 24, pag. 1997. 46) PICCARD, Ber. 10, pag. 1504. 47) DIETERICH, Z. analyt. Chem. 23, pag. 283; 25, pag. 251. 47a) ANDERLINI, Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1892, II. Sem., pag. 127 u. 223. 48) HOMOLKA, Ber. 19, pag. 1084. 49) ANDERLINI, Ber. 23, pag. 485. 49a) SPIEGEL, Ber. 1893' pag. 140; Ber. 25, pag. 2956. 50) NEGRI, Atti d. R. Acc. d. Lincei Bndct. 1890, I. pag. 215. 51) ANDERLINI, Ber. 24, pag. 1993. 52) PICCARD, Ber. 12, pag. 580. 53) PICCARD, Ber. 10, pag. 1505 11, pag. 2121. 54) THUDICHUM, Ber. 9, pag. 950. 55) CHEVREUL, Compt. rend. 62, pag. 1015. 56) DUVAL, Ber, 9, pag. 442. 57) MARCET, Ann. chim. phys. 59, pag. 91. 58) HINTERBERGER, Ann. Chem. 166, pag. 213. 59) NENCKI u. BERDEZ. Arch. exper. Pathol. u. Pharm. 20, pag. 346. 60) KOSSEL, Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 511.

Imids mit einem Ueberschuss von Essigsäure-Anhydrid auf 230° gewonnen. — Farblose Krystalle, die in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Wird durch Kochen mit Wasser oder wässrigem Alkohol leicht verseift.

Der Imidwasserstoff lässt sich im Cantharidinimid leicht durch Alkoholradikale ersetzen; die substituirten Verbindungen, welche durch Einwirkung der Alkyljodide bei Gegenwart von Alkalicarbonaten entstehen, werden auch durch Erhitzen von Cantharidin mit Aminbasen in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung auf 150—160° erhalten.

Die substituirten Cantharidinimide sind schwache Basen, die sich mit Säuren nicht vereinigen und bei denen die physiologischen Eigenschaften des Cantharidins grösstentheils verschwunden sind (51).

Cantharidinmethylimid, $C_{10}H_{12}O_3N \cdot CH_3$, bildet rhombische Krystalle; a : b : c = 0·57497 : 1 : 0·74685; beobachtete Formen (110), (010), (011). Schmp. 125°.

Cantharidinäthylimid, $C_{10}H_{12}O_3NC_2H_{11}$, krystallisirt im rhombischen System; a : b : c = 0·52346 : 1 : 0·78677; beobachtete Formen (010), (110), (101), (011) Schmp. 105°.

Cantharidinamylimid, $C_{10}H_{12}O_3NC_6H_{11}$, krystallirt langsam. Schmp. 46°.

Cantharidinallylimid, $C_{10}H_{12}O_3NC_3H_5$, fällt ölig, krystallisirt aber allmählich. Schmp. 80°. Krystallsystem: monosymmetrisch. a : b : c = 0·28226 : 1 : 0·59433; β = 67° 35′; beobachtete Formen (100), (010), (110), (011), ($\bar{1}12$), ($\bar{1}32$).

Cantharidinphenylimid, $C_{10}H_{12}O_3NC_6H_5$, bildet grosse Krystalle (aus Alkohol) von Schmp. 129°. Krystallsystem: monosymmetrisch; a : b : c = 2·7798 : 1 : 1·9818; β = 89° 40′. Beobachtete Formen (100), (001), ($\bar{1}01$), (110, (310), ($\bar{1}12$). Spaltbarkeit nach (100).

Cantharidin-α-naphtylimid, $C_{10}H_{12}O_3N \cdot C_{10}H_7$, bildet monosymmetrische Krystalle vom Schmp. 230—332°; a : b : c = 0·55814 : 1 : 1·75340; β = 83° 59′. Beobachtete Formen (100), (010), (001), (120), (110), (0·11), ($\bar{1}04$), ($\bar{1}12$). Zwillinge nach (100). Ebene der optischen Axen normal auf (010).

Cantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_5$, $C_8H_{13}O_2 \cdot CO \cdot COOH$, entsteht beim Erhitzen von Cantharidin mit Alkalien; die freie Säure ist sehr unbeständig; erwärmt man ihre wässrige Lösung, so zerfällt sie in Cantharidin und Wasser.

61) LILIENFELD. Verh. d. phys. Ges. zu Berlin 1891—92, No. 11 u. 16. 62) CARIUS, Ann. Chem. 129, pag. 168. 63) SCHULZE, J. pr. Chem. 7, pag. 162; 9, pag. 321. 64) REIMER, Jahresb. Chem. 1872, pag. 1017. 65) MULDER, BERZ. Jahresb, 17, pag. 380. 66) STAEDELER, Ann. Chem. 111, pag. 12. 67) WALTENBERGER, Jahresber. Chem. 1853, pag. 616. 68) WEYL, Ber. 21, pag. 1529. 69) SCHÜTZENBERGER u. BOURGEOIS, Jahresb. Chem. 1875, pag. 883. 70) LÜCKE, Arch. f. pathol. Anat. 19, pag. 189. 71) VALENCIENNES u. FREMY. Compt. rend. 38, pag. 471; cf. GOBLEY, J. chim. pharm. III, 17, pag. 401; WALTER, Z. phys. Chem. 15, pag. 477. 72) DRECHSEL, J. pr. Ch. 33, pag. 425. 73) BALDI, Arch. Anat. Phys., phys. Abth. 1887, Suppl. pag. 100. 74) MOERNER, Skand. Arch. f. Physiol. 1889, I, pag. 210. 75) SCHMIEDEBERG, Arch. f. exper. Path. u. Pharm. 28, pag. 355. 76) TTHUDICHUM, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1870, pag. 190 u. 209; Sitzungsber. d. bayerisch. Akad. d. Wiss. 1870, März. 77) ROSTER, Jahresb. d. Thierch. 1879, pag. 244. 78) GRATTAROLA, Jahresb. 1880, pag. 831. 79) ROSTER, Ber. 12, pag. 1926. 80) GOEBEL, Ann. Chem. 39, pag. 237; WÖHLER, Ann. Chem. 41, pag. 150. 81) HOPPE-SEYLER, Jahresber. 1863, pag. 655. 82) STRECKER, Ann. Chem. 67, pag. 53. 83) ETTLING u. WILL, Ann. Chem. 39, pag. 242. 84) ROSTER, Ann. Chem. 165, pag. 104. 85) SCHREINER, Ann. Chem. 161, pag. 252. 86) SCHMIEDEBERG, Mittheil. a. d. zoolog. Station z. Neapel 1882, pag. 373. 87) JAFFE, Ber. 10, pag. 1925; 11, pag. 406. 88) NENCKI u. BERDER, Arch. f. experm. Pathol. u. Pharm. 20, pag. 346. 89) GAMGEE u. BLANKENHORN, Z. phys. Chem. 3, pag. 260. 90) LIEBREICH, Ann. Chem. 134, pag. 29.

Erhizt man das cantharidinsaure Alkali mit Natronkalk, so entweichen Cantharen C_8H_{12}, o-Xylol und acetonartige Körper (52). Beim Versetzen der cantharidinsauren Salze mit Säuren scheidet sich Cantharidin wieder aus.

Salze. Ammonsalze, $NH_4 . C_{10}H_{12}O_5$ und $(NH_4)_2C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$.

Kaliumsalz, $K_2 . C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$.

Cadmiumsalz, $Cd \cdot C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$.

Kalium-Kupfersalz, $Cu \cdot C_{10}H_{12}O_5 + K_2C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$, wird durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Kupferacetat dargestellt; es bildet kleine, blaue Krystalle.

Silbersalz, $Ag_2C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$, wovon 1 Mol. im Vacuum abgegeben wird.

Dimethylester, $C_{10}H_{12}O_5(CH_3)_2$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 100°, bildet grosse, glänzende, flache Prismen (aus Aether) von Schmp. 91°, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Wird cantharidinsaures Natrium mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und Soda 24 Stunden stehen gelassen, so entsteht cantharidoximsaures Natrium; beim Ansäuern der Lösung fällt aber sofort Cantharidoxim aus.

Cantharsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, $C_8H_{11}O \cdot CO \cdot CO_2H$, entsteht — neben einer Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$ vom Schmp. 131° — bei 4stündigem Erhitzen von fein verteiltem Cantharidin mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 auf 85° (53); man erhält sie ferner durch Behandeln von Cantharidin mit Chlorsulfonsäure (51).

Darstellung. 1. Man erhitzt möglichst fein zertheiltes Cantharidin mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure 2½ Stunden auf 100°, verdünnt dann mit Wasser und übersättigt schwach mit Ammoniak; man filtrirt, säuert mit verdünnter Salzsäure an, schüttelt kräftig um, filtrirt wieder, erwärmt auf 50—60° und fällt mit Bleizucker. Das Filtrat vom Jodblei wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft. Die auskrystallisirte Cantharsäure wird mit Benzol ausgekocht und aus Wasser umkrystallisirt (48).

2. Das Cantharidin wird in der fünffachen Menge Chlorsulfonsäure gelöst und nach vier Stunden die Lösung auf Eisstücke gegossen. Nach erfolgter Zersetzung der überschüssigen Sulfonsäure wird die Flüssigkeit in der Hitze mit Bariumcarbonat gesättigt und filtrirt. Der Baryt wird dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat eingedampft.

Die Cantharsäure krystallisirt im rhombischen System; $a:b:c = 0 \cdot 96218:1:0 \cdot 68658$; beobachtete Formen (100), (010), 110), (111), (101). Schmp. 278°. Sie löst sich in 100 Thln. kaltem und in 12 Thln. siedendem Wasser, ist äusserst leicht löslich in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

---

91) s. a. BAUMSTARK, Z. phys. Chem. 9, pag. 145; KOSSEL, Arch. Anat. Phys. physiol. Abth. 1891; Verhandl. phys. Ges. Berlin 1891 No. 15 u. 16. 92) MIESCHER, Ber. 7. pag. 376. 93) PICCARD, Ber. 7, pag. 1714. 94) SUNDWIK, Z. phys. Chem. 17, pag. 425. 95) LÜCKE, LANGENBECK's Arch. f. Chirurgie III. pag. 135. 96) LEDDERHOSE, Deutsch. Z. f. Chirurgie 28, pag. 201. 97) FORDOS, Compt. rend. 56, pag. 1128. 98) GIRARD, Z. f. Chirurgie 7, pag. 389. 99) ZALESKY, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 62. 100) STÄDELER u. FRERICHS, Jahresber. Chem. 1858, pag. 550. 101) SCHMIDT, Ann. Chem. 54, pag. 318. 102) LÖWIG u. KOELLIKER, J. pr. Ch. 37, pag. 439. 103) VIRCHOW, Jahresb. Chem. 1853, pag. 592. 104) SCHÄFER, Ann. Chem. 160, pag. 323. 105) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 1939. 106) JAFFÉ, Ber. 8, pag. 811. 107) JAFEÉ, Ber. 7. pag. 1669. 108) KOLBE, Ann. Chem. 122, pag. 33. 109) GABRIEL, Ber. 21, pag. 2667. 110) GIBBS, Jahresb. Chem. 1858, pag. 550. 111) BERTHELOT u. MALIGNON, Compt. rend. 111, pag. 9. 112) PELLIZZARI u. MATTEUCCI, Giornale l'Orosi, Mai 1888; Ber. 21, pag. 620, Ref. .13) SALKOWSKI, Ber. 7, pag. 117. 114) SPRING u. WINSSINGER, Ber. 15, pag. 446. 115) DITTRICH, J. pr. Ch. II, 18, pag. 63. 116) JAMES, J. pr. Ch. II, 31, pag. 416. 117) JAMES, Chem. Soc. 1886, I, pag. 486. 118) BRIEGER, Zeitschr. physiol. Chem. 7, pag. 36. 110) ENGEL, Ber. 8, pag. 1597. 120) DITTRICH, J. pr. Ch. II, 18, pag. 76. 121) RATHKE, Ber. 21, pag. 875.

Beim Glühen mit Kalk zerfällt sie in Kohlendioxyd und Cantharen, C_8H_{12}, bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes entweichen Kohlendioxyd, Cantharen und wenig Xylol, im Rückstande bleiben Buttersäure und Xylylsäure. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (51) entsteht ein Imid, $C_{10}H_{13}NO_3$, vom Schmp. 187°; beim Erhitzen mit Dimethylamin und Zinnchlorür auf 140° eine Base, $C_{25}H_{32}N_2O$, die sich an der Luft grünlich färbt.

Die Cantharsäure zieht auf der Haut keine Blasen.

Sie ist eine starke, einbasische Säure.

Salze: Kaliumsalz, $K \cdot C_{10}H_{11}O_4$, bildet feine Nadeln.

Bleisalz, $Pb(C_{10}H_{11}O_4)_2 + H_2O$, lange Nadeln.

Kupfersalz, $Cu(C_{10}H_{11}O_4)_2$ (bei 110°); kleine blaue Nadeln.

Silbersalz, $Ag \cdot C_{10}H_{11}O_4$ ist ein Niederschlag.

Methylester, $CH_3 \cdot C_{10}H_{11}O_4$, ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 210—220° bei 50 Millim.

Aethylester siedet bei ca. 300°.

Cantharoximsäure, $C_{10}H_{18}NO_4$, bildet vierseitige Blättchen, die unter Zersetzung bei 175—180° schmelzen.

Isocantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$ (51), entsteht beim Erhitzen von Cantharidin mit Acetylchlorid im Rohr auf 135°. Schmp. 75—76°. In Alkohol, Aether, Benzol leicht, in siedendem Wasser wenig löslich, aus letzterer Lösung fällt es ölig. Es bildet monosymmetrische Krystalle; $a:b:c: = 1{\cdot}0273:1:1{\cdot}1795$; $\beta = 59°$. Beobachtete Formen (100), (001), $(\bar{1}01)$, (010), (110), (120), $(\bar{1}12)$. Ebene der optischen Axen normal auf (010). Bei mehrstündigem Kochen der wässrigen Lösung geht es über in

Isocantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$, krystallinische Krusten vom Schmp. 153°; löslich in Wasser, Alkohol, Aether; zweibasische Säure. Beim Erhitzen giebt sie 2 Mol. Wasser ab und bildet ein bei 75—76° schmelzendes Anhydrid, das durch Kochen mit Wasser wieder in die Säure übergeht.

Salze: Silbersalz, $C_{10}H_{12}Ag_2O_5 + 3H_2O$; amorph.

Bariumsalz, $C_{10}H_{12}BaO_5 + 5H_2O$, weisse Krystalle.

Methylester, $C_{10}H_{12}(CH_3)_2O_5$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, schmilzt bei 81 bis 82°; ist unzersetzt flüchtig und löst sich in Wasser und Aether.

Castorin findet sich im Bibergeil, den zwei birnförmigen Beuteln an den Geschlechtstheilen des Bibers. — Es bildet kleine Nadeln; ist löslich in siedender Essigsäure.

Cephalin, $C_{42}H_{79}PNO_{13}$, findet sich im Gehirn (54); es zerfällt beim Kochen mit Baryt in Glycerinphosphorsäure und Basen.

Cerebrine bilden sich bei der Verseifung des Protagons (s. u.) oder bei der Behandlung von frischer Gehirnmasse mit Aetzalkalien oder Baryt (2, 3). Es entstehen dabei 3 Körper:

1. Cerebrin (Phrenosin), $C_{41}H_{79}NO_8$ (?), mit 69·08 % C; 11·47 % H; 2·13 % N (3), bildet aus heissem Alkohol ein krystallinisches Pulver, welches aus farblosen Globuliten besteht; getrocknet, stellt es ein leichtes Pulver dar, das in heissem Wasser wenig aufquillt; es löst sich in heissem Alkohol, Aceton und Chloroform, wird aber von kaltem Alkohol und von Aether nicht aufgenommen. Beim Erhitzen riecht es nach verbranntem Fett und brennt mit leuchtender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure färbt es langsam roth (4).

2. Homocerebrin, Kerasin (4) enthält 70·02 % C, 11·59 % H, 2·23 % N; es bildet feine Nadeln, die oft gallertartig zusammenhängen; getrocknet ist es wachsartig, schwer zerreiblich. Es ist in Alkohol löslicher als die vorige Verbindung und wird auch von warmem Aether aufgenommen. Es verbindet sich

mit Benzoylchlorid und mit Brom; die Bromverbindung ist linksdrehend $\alpha_{(D)} = -12\cdot48°$. Das Kerasin quillt in Wasser auf, ohne Kleister zu bilden.

3. Enkephalin entsteht nur in geringer Menge; es enthält 68·4 § C, 11·6 § H, 3·09 § N; es scheidet sich in leicht gekrümmten, schönen Blättchen aus und kann dabei auch Gallerte bilden. In heissem Wasser quillt es zu einem vollständigen Kleister auf.

Diese drei Cerebrine spalten bei mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° Galactose ab (5); löst man sie in concentrirter Schwefelsäure und trägt die Lösung in siedendes Wasser ein, so tritt Zersetzung in Ammoniak, eine reducirende Substanz (Galactose?) und einen in Wasser kleisterartig quellenden, stickstofffreien, in Aether leicht löslichen Körper Cetylid (6) vom Schmp. 62—63° ein; letzteres giebt beim Schmelzen mit Aetzkali bis 300° Palmitinsäure.

Zu den Cerebrinen können auch die aus Milz und Eiterkörperchen (2, 7) dargestellten, Pyosin und Pyogenin genannten Stoffe gezählt werden.

Auch aus Spermatozoën ist ein Cerebrin erhalten (2).

Chitin, $C_{60}H_{100}N_8O_{38} + xH_2O$ (?); nach dem Trocknen bei 110° $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$ (?). Das Chitin ist ein, wie es scheint, allen Gliederthieren und auch einigen Mollusken eigener Gewebsbestandtheil, den man am geeignetsten aus den Panzern von grossen Krebsen oder Maikäfern darstellt.

Zu dem Ende werden die Krebspanzer mit Salzsäure behandelt und mit Wasser gewaschen; dann kocht man mit verdünnter Kalilauge, darauf nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether. Die letzten Spuren von Farbstoffen werden durch Behandeln des Chitins mit Permanganatlösung entfernt; man erhält das Chitin vollkommen weiss und in der Form, welche ihm in den Thieren eigen war.

Das Chitin kann ohne Zersetzung bei 132—135° getrocknet werden, doch geht zwischen 100° und 130° allmählich Wasser fort; bei höherer Temperatur verkohlt es, ohne zu schmelzen. Gegen Alkalilauge ist das Chitin ziemlich beständig; durch concentrirte Schwefelsäure und durch heisse Salzsäure wird es zunächst unter Bildung von Stoffen gelöst, die bei der Neutralisation gefällt werden, bei längerer Einwirkung geht es in Glucosamin über (8); daneben bilden sich flüchtige Fettsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, die wahrscheinlich Zersetzungsprodukte vom abgespaltenen Kohlehydrat oder vom Glucosamin selbst sind (9). Bei der trocknen Destillation des Chitins treten Ammoniak und Essigsäure auf; beim Schmelzen mit Kali entstehen Ammoniak, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure; mit Salpeterschwefelsäure erhält man einen in Wasser unlöslichen Salpetersäureester, $C_{30}H_{46}(NO_2)_4O_{19}$ (?), der beim Erhitzen explodirt.

Glykosamin, $C_6H_{13}NO_5$, $CHO\cdot CH(NH)_2(CHOH)_3CH_2OH$, wird erhalten, indem man Chitin mit concentrirter Salzsäure bis zum Ausscheiden von Krystallen kocht; man kühlt rasch ab, saugt das gebildete Chlorhydrat ab und krystallisirt aus Wasser um (10).

Das Glykosamin bildet Nadeln (aus Alkohol); leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaction, schwer in Alkohol; wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt; gährt nicht mit Hefe. Es reducirt Silber-Kupfer- und -Wismuthlösungen wie Glykose und zwar reducirt 1 Mol. Glykosamin genau so viel Kupfer wie 1 Mol. Glykose. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht ein Körper $C_6H_{12}O_6$ (?), der kaum süss schmeckt, Kupferoxyd reducirt, aber nicht mit Hefe gährt; beim Kochen von Glykosamin mit Kalilauge bilden sich Am-

moniak, etwas Milchsäure und Brenzcatechin; liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Isozuckersäure, $C_{16}H_{10}O_8$. Mit Phenylhydrazin entsteht Phenylglykosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

Das Glykosamin verbindet sich mit Basen und Säuren; versetzt man die concentrirte wässrige Lösung mit alkoholischem Kali, so fällt ein Kaliumsalz.

Säuresalze: Chlorhydrat, $C_6H_{12}NO_5 \cdot HCl$ bildet monokline Krystalle, die sehr schwer in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich sind; letztere Lösung ist stark rechtsdrehend; das Drehungsvermögen wächst mit steigender Concentration der Lösung; $\alpha_D = +67 \cdot 6 - 70 \cdot 2°$ (11); $= 70 \cdot 6 - 74 \cdot 6°$ (12).

Bromhydrat, $C_6H_{12}NO_5HBr$, bildet glänzende, monokline (13) Prismen (12), die leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich sind. $\alpha_D = 55 \cdot 21 + 0 \cdot 05305 \cdot 39$ q (wo q die Procentmenge an Wasser bedeutet (11).

Benzoylverbindung, $C_6H_9NO_5(C_7H_5O)_4$. bildet lange Nadeln, die bei 197—198° unter Bräunung schmelzen, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, schwer löslich in Aether sind. Es ist eine schwache Base, die durch Kochen mit Natronlauge zersetzt wird (14).

Chorionin findet sich in der äusseren Schale (Chorion) des Eies des Seidenspinners (16).

Conchiolin (17), $C_{30}H_{48}N_9O_{11}$ (?), ist die organische Grundsubstanz der Schalen der Lamellibranchiaten; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht verdaulich durch Pepsin oder Trypsin, sehr widerstandsfähig gegen Natronlauge, besonders in älteren Schalen, wird schliesslich aber davon aufgelöst; diese Lösung färbt sich gelb; verdünnte Mineralsäuren lösen es in der Wärme, während es in der Kälte selbst von concentrirten nicht gelöst wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bilden sich viel Leucin und Leucinimid; beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure löst sich Conchiolin unter Braunfärbung und liefert Leucin und Leucinimid; beim Kochen mit starker Kalilauge entsteht Indol. Mit Jod oder Jodzink tritt Gelb- oder Braunfärbung ein.

Coriin, $(C_6H_{10}N_2O_3)_n$, findet sich in der frischen thierischen Haut und ist die Substanz, welche das Zusammenkleben der Hautfasern bewirkt (18); man gewinnt es durch Ausziehen von reiner Haut mit Kochsalzlösung oder Kalkwasser und Fällen mit Essigsäure. Es löst sich in Alkalien und wird aus der Lösung durch Säuren wie durch Alaun gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder gelöst; es wird durch Eisenchlorid nicht gefällt, wohl aber vollständig durch basisches Eisenoxydsulfat; Tannin oder Eichengerbsäure fällen nur in saurer Lösung.

Corneïn, $C_{30}H_{44}N_9O_{13}$ (?) (19), findet sich in den Gerüsten der Gorgoniden und Antipathiden; dieselben werden durch kalte, verdünnte Salzsäure von anorganischen Salzen befreit, dann mit peptischer, darauf mit tryptischer Verdauungsflüssigkeit bei 38° behandelt. Es ist hornartig; bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht in Blättchen krystallisirendes Cornikrystallin. MILLON's Reagenz färbt schwach röthlich. Beim Eindampfen mit sehr starker Kalilauge entsteht etwas Indol, und die alkalische Lösung zeigt Biuretreaction.

Cystin, $C_6H_{12}N_2S_2O_4$, $[SC(CH_3)(NH_2)COOH]_2$, findet sich in seltenen Fällen als einziger oder hauptsächlicher Bestandtheil von Blasen- und Nierensteinen bei Menschen und Hunden (20) und tritt in einzelnen Fällen — bei Nierenentzündung (21) — als Harnbestandtheil meist als krystallinischer Niederschlag von grauweisser Farbe, beim Stehen des Harns zunächst an Menge zunehmend, auf; in geringer Menge ist Cystin (oder ein cystinähnlicher Körper)

im normalen Harn von Menschen und Hunden gefunden worden, in reichlicherer Menge bei Phosphorvergiftung (22). Es entsteht bei der Einwirkung von Pankreas auf Fibrin (23). In der Rindsniere (24) und in typhöser Leber (25), sowie in der Leber eines Potators sind geringe Mengen von Cystin gefunden worden.

Darstellung. Man löst Cystinharnsteine in Ammoniak und lässt die Lösung an der Luft verdunsten, oder man löst in Kalilauge und fällt mit Essigsäure (26).

Das Cystin bildet sechseitige Blättchen oder rhombische Krystalle, die in Ammoniak leicht löslich sind (Unterschied von Harnsäure). Es wird weder von Wasser noch Alkohol noch von Aether gelöst, dagegen von Aetzalkalilaugen leicht aufgenommen; ebenso lösen Kalium- und Natriumcarbonat — aber nicht Ammoncarbonat —, ferner Oxalsäure und Mineralsäuren, mit denen das Cystin krystallisirbare, aber leicht zersetzliche Salze bildet. Es ist stark linksdrehend; $\alpha_D = -142°$ (27); in salzsaurer Lösung (0·8—2 Grm. in 100 Cbcm.), $\alpha_D = -205·86°$ (28).

Beim Kochen von Cystin mit Baryt entweicht nur Ammoniak (29); bei längerem Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Brenztraubensäure resp. Kohlendioxyd, Oxalsäure und Uvitinsäure (30); bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Brenztraubensäure (31), ebenso beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung (?). Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° werden Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd nnd eine stickstoffhaltige Säure gebildet (32); beim Erhitzen mit Natron entsteht Schwefelnatrium; bei der Oxydation mit Salpetersäure Schwefelsäure. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt erst bei 135° unter Bildung von Cysteïn ein, bei 140° wird aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden (33).

Nachweis von Cystin in Steinen und Sedimenten (Harngries): Man löst die Steine oder Sedimente in Ammoniak und lässt die Lösung verdunsten; man benutzt dann zur Identificirung die Krystallform, Löslichkeit in Salzsäure und Fällbarkeit mit Ammoniumcarbonat.

Eine Probe Cystin mit einigen Tropfen Natronlauge auf Silberblech gekocht, giebt einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber.

Eine andre Probe im Reagenzglase mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge erhitzt, scheidet schwarzes Schwefelblei aus.

Da diese Bildung von Schwefelmetall auch beim Kochen von Albumin-, Schleim-, und Leimstoffen eintritt, so ist darauf zu achten, dass diese Stoffe nicht in den Proben zugegen sind.

Nachweis des Cystins im Harn: 1000 Cbcm. Harn werden mit 10 Cbcm. Benzoylchlorid und 120 Ccbm. 10 proc. Natronlauge bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches geschüttelt, vom Niederschlage (Benzoylverbindungen von Kohlenhydraten und Phosphate) abfiltrirt, das Filtrat mit 10 Cbcm. 25proc. Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit dem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt. Den beim Verdunsten des Aethers verbleibenden Rückstand, der des Benzoylcystin enthält, prüft man durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit Natronlauge und einigen Tropfen Bleiacetat auf Bildung von Schwefelblei. Den Aetherextractrückstand kann man auch zur quantitativen Bestimmung des Cystins benutzen (34).

Cysteïn, $C_3H_7NSO_2$, $CH_3 \cdot C(NH_2)(SH)COOH$, entsteht beim Eintragen von Zinn in eine salzsaure Lösung von Cystin (33); die entzinnte Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Ammoniak gefällt. — Krystallpulver; ziemlich leicht löslich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure. Die wässrige Lösung oxydirt sich schon an der Luft zu Cystin; dieselbe wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt, doch verschwindet die Färbung rasch, indem das Cysteïn in Cystin übergeht. Es dreht viel schwächer links als das Cystin. Mit Salzsäure bildet es ein krystallisirtes, leicht lösliches Chlorhydrat.

Döglingsäure, $C_{19}H_{36}O_2$, findet sich als döglingsaures Glycerin im Döglingthran (35) und wird daraus durch Verseifen mit Bleioxyd gewonnen. Es bildet ein gelbes Oel, das einige Grade über 0° erstarrt.

Bariumsalz, $(C_{19}H_{35}O_2)_2Ba$, krystallisirt aus Weingeist.

Aethylester, $C_{19}H_{35}O_2 \cdot C_2H_5$, ist ein Oel.

Elastin ist der Bestandtheil der elastischen Fasern, die fast in allen Bindegeweben vorkommen, besonders im Nackenband der grösseren Säugethiere, in den gelben Bändern der Wirbelsäule, in der *Tunica elastica* der Arterien u. s. w.; es findet sich ferner in der Schale und Dottermasse der Eier der Ringelnatter (36).

Zu seiner Darstellung wird Nackenband durch Aether-Alkohol entfettet, dann einen Tag lang mit Wasser gekocht und hierauf der Reihe nach mit Essigsäure, Wasser, Kalilauge und essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht; endlich werden die Aschenbestandtheile durch kalte concentrirte Salzsäure ausgezogen (37, 38).

Das Elastin bildet eine spröde, gelbliche, fasrige Masse, die in Wasser stark aufquillt und unter dem Mikroskope noch die erhaltenen, elastischen Fasern zeigt. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Eisessig unlöslich, wird aber von concentrirter heisser Kalilauge unter Braunfärbung gelöst. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht verändert, geht aber bei längerem Erhitzen damit im Rohr in Elastinpepton über (39); bei Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht Hemielastin; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden 36—45§ Leucin und ¼§ Tyrosin gebildet (40). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzsäure und Zinnchlorid entstehen Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Glycin, Amidovaleriansäure, eine Verbindung $C_7H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$ und »Leuceïne«, aber weder Glutaminsäure noch Asparaginsäure (41). Bei der Pepsinverdauung liefert das Elastin Hemielastin und Elastinpepton; bei der Fäulniss mit Pankreas werden Ammoniak, Valeriansäure, neben wenig Buttersäure, Glycin, Leucin und einem peptonartigen Syrup gebildet. Das Elastin ist schwefelfrei. Seine Zusammensetzung ist im Mittel gefunden zu 54·84§ C, 7·2§ H, 16·45§ N.

Elinsäure findet sich im Schafwollschweisse; farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (55).

Equinsäure findet sich in der Muttermilch.

Excretin, $C_{78}H_{156}O_2S$ (?) (51), $C_{20}H_{36}O$ (58), findet sich in den Fäces der Menschen. Es bildet gelbe, hellkugelförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. 95—96°; ist nicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol oder Aether; die Lösungen reagiren neutral. Siedende Aetzalkalilaugen und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung, nur Salpetersäure zersetzt es. Vereinigt sich mit 2 Atomen Brom zu $C_{20}H_{34}Br_2O$.

Excretolinsäure ist ein Gemenge von fetten Säuren genannt worden, welches man aus dem Alkoholextracte der Exkremente durch Kalk fällt (59).

Hippomelanin; in Alkalilauge schwer löslicher Farbstoff aus melanotischen Geschwülsten von Pferden (59).

Histon wird aus den rothen Blutkörperchen der Gans und anderer Vögel durch Auswaschen mit Wasser und Aether und Behandlung des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure erhalten (60). Es ist in Wasser löslich und wird aus dieser Lösung sowohl durch Alkohol wie durch Kochsalz, besonders nach Säurezusatz, gefällt; es fällt auch durch Sättigen der wässrigen Lösung mit Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat. Der Niederschlag wird durch Dialyse von Salz befreit. Es coagulirt nicht beim Erhitzen der wässrigen Lösung, giebt aber mit Ammoniak einen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Die Zusammensetzung des in Wasser löslichen Histons ist gefunden zu

50·67% C, 6·99% H, 17·93% N, 0·5% S, 23·91% O; des mit Ammoniak gefällten, unlöslichen Histons zu 52·31% C, 7·09% H, 18.46% N, 22·14% S + O.

Ein ähnlicher Körper ist aus den Leukocyten der Lymph- und Thymusdrüsen, aus den Milzzellen und Hodenzellen gewonnen (61); er unterscheidet sich von dem Histon aus Vogelblutkörperchen dadurch, dass seine wässrige Lösung beim Erhitzen gerinnt. Er besitzt die Fähigkeit, das Blut flüssig zu erhalten.

Eine dem Histon ähnliche Substanz ist aus den Spermatozoën des Karpfens dargestellt worden.

Hyänasäure, $C_{25}H_{50}O_2$, ist eine Säure von Carius (62) genannt, die von ihm in der Fettmasse an den Analdrüsen einer Hyäne neben Palmitinsäure und Oxalsäure an Glycerin gebunden und dann von SCHULZE (63) in Verbindung mit Cholesterinen im Fett der Schafwolle gefunden wurde. Krystallkörner vom Schmp. 77—78°.

Salze. Kalksalz, $Ca(C_{25}H_{49}O_2)_2$, ist ein Krystallpulver vom Schmp. 85—90°.
Bleisalz, $Pb(C_{25}H_{49}O_2)_2$; Niederschlag.

Hautbifroïn, $C_{15}H_{23}N_5O_6$, findet sich in der thierischen Haut und wird derselben durch Essigsäure entzogen; aus dieser Lösung wird es durch Kalkwasser gefällt (64). Es löst sich in Alkalien, aber nicht in Kalkwasser. Isomer mit Fibroïn (s. o.).

Hyalin. Von den Mutterblasen der Echinococcen sind die jüngeren trübe durchscheinende Blasen mit ca. 16% Sulfaten, Phosphaten und Carbonaten imprägnirt. Die älteren, durchsichtigeren ziemlich aschefrei; die ersteren enthalten auch etwas Eiweissstoff. Die Zusammensetzung der jüngeren Blasen ist gefunden zu 44·1% C, 6·7% H, 4·5% N, 44·7% O; die der älteren zu 45·3% C, 6·5% H, 5·2% N, 43% O im Mittel. Der Hauptbestandtheil der Blasen ist das Hyalin, eine opalisirend durchsichtige Substanz, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, elastische, leicht zerreissende Häute bildet, die, wenn sie von älteren Blasen herrühren, sich beim Erhitzen mit Wasser auf 150° lösen; diese Lösung wird durch Alkohol, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, während Chlorwasser, Gerbsäure, Ferrocyankalium und Essigsäure, Silbernitrat, Sublimat keinen Niederschlag hervorrufen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie beim Stehen mit concentrirter und nachheriges Eintragen in heisses Wasser entstehen Traubenzucker (bis 50%) und stickstoffhaltige Körper (70).

Ichthulin findet sich im Rogen der Karpfen (71). Zusammensetzung: 53·52% C, 7·71% H, 15·64% N, 0·41% S, 0·43% P, 0·1% Fe. Frisch gefällt löst es sich in verdünntem Ammoniak oder Natronlauge, in verdünnter Salz- und Essigsäure leicht zu klaren Flüssigkeiten. Verdünnte Salzlösungen bewirken vollständige, schwach opalisirende Lösungen, bei Zufügen von Salz bis zur Sättigung fällt das Ichthulin mehr oder weniger vollständig aus; ebenso wird es durch starkes Verdünnen mit Wasser oder Einleiten von Kohlendioxyd aus Salzlösungen abgeschieden. Durch längeres Liegen unter Wasser geht seine Löslichkeit in Salzlösungen verloren. Bei der Verdauung mit Pepsinsalzsäure zerfällt es in Eiweissstoff, Paranucleïn und einen phosphorartigen Körper.

Jecorin. Zusammensetzung: 51·4% C, 8·2% H, 2·86% N, 1·4% S, 3·5% P, 2·72% Na. Diese Substanz wird durch Extraction von Pferdeleber mit kaltem Alkohol gewonnen. Der nach Verdunsten des Alkohols bleibende halbflüssige

Rückstand wird mit absolutem Alkohol geschüttelt; es bleibt das Jecorin zurück, wird in Aether aufgenommen und mit Alkohol gefällt (72).

Das Jecorin bildet eine poröse, erdige, feste Masse, ist hygroskopisch und wird beim Reiben stark elektrisch. Es löst sich in Wasser nach vorheriger schleimiger Quellung auf, trübt sich beim Stehen, um beim Schütteln wieder klar zu werden. Durch Eindampfen zur Trockne wird es unlöslich auch in wasserhaltigem Aether. Concentrirte Salzlösungen, Kupferacetat, sowie Silbernitrat bewirken Fällung. Der Silberniederschlag ist in überschüssiger Jecorinlösung löslich zur opalisirenden Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit Ammoniak portweinroth wird. Alkalische Kupferlösung wird reducirt. Nach dem Kochen mit starken Laugen giebt das Jecorin beim Erkalten Seifenleim, auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff. Beim Kochen mit Alkalilauge oder Salz- oder Salpetersäure entsteht Stearinsäure.

Auch aus Kaninchen- und Hundeleber, Rindermilz, Pferdeblut, Muskelfleisch und Menschengehirn ist Jecorin erhalten worden, doch hatte dasselbe eine abweichende Zusammensetzung: 46·89 ⅔ C, 7·99 ⅔ H, 4·36—4·88 ⅔ N, 2·14—2·70 ⅔ S, 2·29—2·75 ⅔ P, 5·72 ⅔ Na (73).

Knorpel (s. d. Hdw. V, pag. 580) (74, 75). Die Knorpelsubstanz enthält leicht spaltbare Verbindungen von Eiweisskörpern und wohl auch glutingebender Substanz mit Chondroïtinschwefelsäure, $C_{18}H_{27}NSO_{17}$; man erhält dieselbe durch Verdauung des sehr reinen Knorpels der Nasenscheidewand vom Schwein mit frischem künstlichen Magensaft von mindestens 0·3 ⅔ Salzsäuregehalt — wobei die Verbindung der Eiweissstoffe und leimgebenden Substanz gelöst und diese Stoffe peptonisirt werden — und Fällen in stark alkalischer Lösung, am geeignetsten nach Zusatz von Kupferacetat, mit Alkohol als Kaliumsalz event in Verbindung mit Kupferoxydkalium..

Die Chondroïtinschwefelsäure ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Alkohol nicht gefällt. Bei der hydrolytischen Spaltung zerfällt sie in Schwefelsäure und

Chondroïtin, $C_{18}H_{27}NO_{14}$, dasselbe bildet eine weisse, bröckelige, amorphe Masse und beim Verdunsten der wässrigen Lösung glasige, dem Gummi arabicum ähnliche Stücke. Sie verbindet sich mit Metallen, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Es wird beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Bildung von Essigsäure und

Chondrosin, $CHO - CH\begin{matrix} \diagup N = CH - (CHOH)_4 - COOH \\ \diagdown (CHOH)_3 - CH_2OH \end{matrix}$, einem amorphen, rechtsdrehenden Körper; in verdünnter Lösung ist $\alpha_{(D)} = +42°$; es reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Erhitzen, aber etwas stärker als Glucose unter den gleichen Verhältnissen. Bei der Einwirkung von Barythydrat bildet sich zunächst Glucuronsäure, $CHO(CHOH)_4COOH$, die dann weiter zerfällt in eine isomere zweibasische Säure, eine Trioxyglutarsäure und die einbasische Chondronsäure, $C_4H_8O_5$.

Kryptophansäure, $C_5H_9NO_5$, ist im menschlichen Harn enthalten (76).

Darstellung. Der mit Kalkmilch alkalisch gemachte Harn wird filtrirt und eingedampft, die auskrystallisirten Salze entfernt und die Mutterlauge mit dem vierfachen Volum 95proc. Alkohol gefällt; den Niederschlag löst man in Wasser, fällt mit überschüssigem Bleizucker und giebt zum Filtrate Alkohol, wodurch kryptophansaures Blei gefällt wird.

Die Säure ist amorph, gummiartig, löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, weniger in Alkohol.

Bleisalz, $Pb \cdot C_5H_7NO_3$; bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht es in das Salz $4Pb \cdot C_5H_7NO + PbO$ über.

Kupfersalz, $2Cu \cdot C_5H_7NO_3 + C_2H_6O$, wird durch Fällen des Calciumsalzes mit Kupferacetat und Alkohol als grünblauer, flockiger Niederschlag erhalten.

Lithobilinsäure, $C_{30}H_{58}O_6$, findet sich in den orientalischen Bezoaren (77). Sie bildet mikroskopische Krystalle vom Schmp. 199°, ist rechtsdrehend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, mässig leicht in Aether. Färbt sich mit concentrirter, warmer Salzsäure intensiv rothviolett. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaction.

Bariumsalz, $Ba(C_{30}H_{57}O_6)_2 + 6H_2O$, bildet monokline Krystalle (78), die unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol sind (79).

Lithofellinsäure, $C_{20}H_{36}O_4 + H_2O$, findet sich neben der vorigen; einige orientalische Bezoaren bestehen fast ganz aus dieser Säure (80). Sie bildet mikroskopische, hexagonale (78) Säulen vom Schmp. 205°; krystallisirt aus 33proc. Alkohol mit 1 Mol. H_2O; sie ist unlöslich in Wasser, löst sich in 6·5 Thln. kochendem, absolutem Alkohol und in 29·4 Thln. bei 20°; ferner in 47 Thln. kochendem und 444 Thln. kaltem, absolutem Aether; sie ist ebenso wie ihre Salze stark rechtsdrehend. Färbt sich mit concentrirter Salzsäure intensiv rothviolett und geht beim Kochen damit in ein rothes Harz über (81). Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaction (82). An der Luft stark erhitzt, stösst die Lithofellinsäure aromatische Dämpfe aus.

Salze. Bariumsalz, $Ba(C_{20}H_{35}O_4)_2 + 10H_2O$, bildet lange, hexagonale Prismen vom Schmp. 185—186°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. (Unterschied von Cholalsäure).

Silbersalz, $Ag \cdot C_{20}H_{35}O_4$, ist ein flockiger, in Weingeist löslicher Niederschlag (83).

Lithursäure, $C_{15}H_{19}NO_9$ (?), findet sich in Harnsteinen von mit grünen Maisstengeln gefütterten Ochsen (84) als Magnesiumsalz. — Sie bildet feine, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 204·5—205°; ist ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

Das Magnesiumsalz, $Mg(C_{15}H_{18}NO_9)_2$, bildet mikroskopische, klinorhombische Prismen, die ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol sind.

Melolonthin, $C_5H_{12}N_2SO_3$, ist von SCHREINER (85) ein Körper genannt worden, der durch Extraction von Maikäfern mit Wasser, Abscheidung der Eiweissstoffe durch Kochen, Eindampfen, Fällen mit Bleiessig, Entbleien durch Schwefelwasserstoff, Concentration der Flüssigkeit, Abscheidung der Harnsäure und darauf folgendes Einengen zum Syrup, neben viel Leucin erhalten wurde. Aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak umkrystallisirt, bildet das Melolonthin farblose, seideglänzende, harte, zwischen den Zähnen knirschende Krystalle, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, wenig in Weingeist, nicht in absolutem Alkohol, leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure, weniger in Essigsäure lösen. Beim Kochen mit Kalilauge und Bleioxyd scheidet sich Schwefelblei aus.

Onuphin, $C_{24}H_{42}NO_{10}$, findet sich in den Wohnröhren von *Onuphis tubicola;* es ist eine weisse, flockige Masse, die sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure löst und nach Zusatz von Wasser bei längerem Kochen FEHLING'sche Lösung reducirt. Durch Gerbsäure oder Sublimat wird Onuphin nicht gefällt, dagegen bewirken mehrere Metalloxyde und die Salze der alkalischen Erden in neutraler oder essigsaurer Lösung Niederschläge. Bei 24stündigem Erhitzen mit Wasser auf 120—130° entsteht ein stickstofffreier, dextrinartiger Körper, der durch Alkohol fällbar ist und durch Kochen mit verdünnter

Säure in Zucker übergeht; neben dem Dextrin scheint auch etwas Traubenzucker und eine Amidosäure (?) zu entstehen (86).

Ornithursäure, Dibenzoylornithin, Dibenzoylamidovaleriansäure (?), $C_{19}H_{20}N_2O_4$, $(NH \cdot C_7H_5O)_2C_4H_7COOH$ (?), findet sich in den Excrementen von Hühnern, die mit Benzoësäure gefüttert sind (87).

Darstellung. Die Excremente werden mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol extrahirt, und die Lösung wieder verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser angerührt und mit Aether ausgeschüttelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder mit Aether geschüttelt. In den Aether geht eine kleine Menge der Ornithursäure über, die sich beim Concentriren der Lösung abscheidet. Den in Aether unlöslichen Rückstand löst man in wässrigem Ammoniak, kocht die Lösung mit Kalkmilch und entfärbt sie mit etwas Permanganat. Hierauf wird sie mit Salzsäure angesäuert, die nach 24 Stunden abgeschiedene Ornithursäure abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Ornithursäure stellt kleine Nadeln vom Schmp. 182° dar, die äusserst schwer in heissem Wasser, fast gar nicht in Aether löslich sind; Essigäther und am leichtesten heisser Alkohol nimmt sie auf. Beim Kochen mit starker Salzsäure zerfällt sie in Benzoylornithin und Benzoësäure und dann in Ornithin und Benzoësäure. Sie ist eine schwache Säure, deren Schwermetallsalze unlöslich sind.

Salz. Calciumsalz, $Ca(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich nicht in Alkohol und nur äusserst schwer in heissem Wasser löst.

Bariumsalz, $Ba(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$, ist ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Benzoylornithin, $C_{12}H_{16}N_2O_3$, $NH(C_7H_5O) \cdot C_4H_7(NH_2) \cdot COOH$ (?), bildet sehr zarte Nadeln vom Schmp. 225—30°, ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure und

Ornithin, $C_5H_{12}N_2O_2$, $C_4H_7(NH_2)_2COOH$ (?), Diamidovaleriansäure (?). Es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt stark alkalisch; löst Silberoxyd und Kupferoxyd.

Salze. Chlorhydrate: $2C_5H_{12}N_2O_2 \cdot 3HCl$, ist sehr leicht löslich in Wasser; wird aus dieser Lösung durch Alkohol in kleinen Nadeln gefällt.

$C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$, entsteht aus dem sauren Salz durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen von Alkohol unter Zusatz von etwas Aether.

Nitrat, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$, bildet breite Blättchen.

Oxalat, $3C_5H_{12}N_2O_2 \cdot 2C_2H_2O_4$ (?), wird aus der wässrigen Lösung durch Aether-Alkohol in kleinen Nadeln und Blättchen gefällt.

Phymatorhusin ist ein schwarzer, alkalilöslicher Farbstoff aus Haaren und melanotischen Geschwüren von Menschen (88).

Protagon, $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$ (?) (89, 90, 91), findet sich nur in den markhaltigen Nervenfasern.

Darstellung. Die von Blut und Häuten möglichst vollständig gereinigte und zerkleinerte Gehirnmasse wird einige Tage mit Weingeist macerirt; dieser wird dann abgegossen, die Masse möglichst fein zerrieben oder besser durch ein feines Sieb gerührt, mehrere Stunden lang mit 85proc. Alkohol bei 45° digerirt und warm filtrirt. Die ungelöste Gehirnsubstanz wird mit neuen Mengen Alkohol in derselben Weise so oft behandelt, als sich beim Abkühlen des Filtrats auf 0° noch ein gelblich weisser, flockiger Niederschlag abscheidet. Die vereinigten Niederschläge werden in einer Flasche mit Aether geschüttelt, um Cholesterin und Lecithin zu entfernen; die abfiltrirte und über Schwefelsäure getrocknete Substanz wird mit etwas Wasser angerührt, in Alkohol vertheilt und langsam auf 45° erwärmt. Das beim Abkühlen des Filtrates sich abscheidende Protagon wird mit Aether nochmals gewaschen und wiederholt in derselben Weise umkrystallisirt.

Das Protagon bildet bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung rosettenförmig vereinigte, mikroskopische Nadeln; bei raschem Abkühlen der

Lösung scheidet es sich amorph aus. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bräunt es sich beim Erhitzen bei 150° und beginnt bei 200° zu schmelzen. Es löst sich leicht in warmem Aether und warmem Alkohol, schwer in kaltem; mit Wasser quillt es gelatinös und bildet schliesslich eine opalisirende Lösung. Beim andauernden Erwärmen mit Alkohol oder Kochen mit Aether zersetzt es sich; ebenso zerfällt es beim Kochen mit Barytwasser; es entstehen dabei Zersetzungsprodukte des Lecithins und Cerebrine.

Protamin, $C_9H_{21}N_5O_3$ (?), findet sich in den Samenfäden des Lachses zur Zeit der Reife (im November); die trocknen Samenfäden enthalten 26·8 § (92).

Darstellung. Die isolirten Samenfäden oder die zerriebene Drüsensubstanz wird zunächst zur Entfernung von Fett, Lecithin etc. mit heissem Alkohol erschöpft, der Rückstand mit 1 proc. Salzsäure kalt ausgezogen und die saure Lösung in Platinchlorid getropft. Der Niederschlag wird mit verdünntem Platinchlorid, darauf mit absolutem Alkohol gewaschen (93). Das freie Protamin wird aus seiner Verbindung mit Phosphormolybdänsäure mittelst Baryt abgeschieden.

Das Protamin ist amorph, gummiartig, löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction, ist nicht unzersetzt flüchtig und wird von Alkohol und von Aether nicht aufgenommen. Die Protaminsalze geben mit Ferrocyankalium eine milchige Trübung, gebildet durch mikroskopische, halbflüssige Tropfen, die sich in viel Säure lösen (charakteristische, empfindliche Reaction).

Salze. Platinsalz, $(C_9H_{21}N_5O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (92); $C_{16}H_{32}N_9O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (93), ist ein gelbes in Wasser und Alkohol fast unlösliches, in überschüssiger Salzsäure lösliches Pulver.

Das Nitrat scheidet sich in schweren Tropfen aus, die zu einer krystalloïdischen Masse austrocknen.

Psyllostearylalkohol, $C_{33}H_{65}OH$(?), wird von einer auf den Erlen lebenden Blattlaus, *Psylla Alni*, abgesondert. — Er bildet eine verfilzte, seideglänzende Masse, die aus sehr feinen, biegsamen, mikroskopischen Nadeln besteht. Schmp. 95—96°. Er löst sich leicht in heissem Chloroform und Essigsäureanhydrid, schwer in heissem, absolutem Alkohol, nicht in kaltem oder heissem Spiritus, ebensowenig in Aether. Aus den Lösungsmitteln scheidet er sich beim Erkalten fast vollständig aus (94).

Pyocyanin, $C_{14}H_{14}N_2O$, ist ein blauer Farbstoff, welcher Blaufärbung des Eiters in Wunden verursacht und von der Gegenwart eines Mikroorganismus, *bacillus pyocyaneus*, herrührt (95).

Es krystallisirt in mikroskopischen Nadeln oder in durch rechtwinklige Kanten begrenzten Blättchen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen unter Zersetzung schmelzen. Es wird durch Säuren roth gefärbt, durch Basen dann wieder blau. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Alaun oder Bleiacetat nicht gefällt; starke Säuren verändern es beim Erwärmen; Chlor, rauchende Salpetersäure und Terpentinöl zerstören es; die Lösungen in verdünnten Säuren sind ziemlich beständig, dagegen zersetzen sich, namentlich unreine, Lösungen des Pyocyanins in Wasser, Alkohol oder Chloroform ziemlich schnell. Es geht leicht in einen gelben Farbstoff, Pyoxanthose (97) über, der in Wasser wenig, in Aether, Chloroform, Alkohol leicht löslich ist und in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Schüttelt man die Chloroformlösung mit wässrigem Alkali, so wird der Farbstoff mit violetter Farbe von diesem aufgenommen (98).

Das Pyocyanin bildet ein krystallisirtes Pikrat und Platinsalz.

Samandarin, $C_{34}H_{60}N_2O_5$, findet sich im Hautdrüsensekret des Erdsalamanders, *Salamandra maculata*, und wird durch Zerlegen der Phosphormolybdänverbindung mit Baryt gewonnen (99). — Amorph, bildet aber ein krystallisirtes Hydrat; leicht löslich in Alkohol und Wasser mit alkalischer Reaction; sehr

zersetzlich und höchst giftig. Beim Abdampfen mit Platinchlorid entsteht eine blaue, amorphe, in Wasser unlösliche Masse (charakteristisch).

Chlorhydrat, $C_{24}H_{60}N_2O_5 \cdot 2HCl$.

Scyllit findet sich in den Organen der Plagiostomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hais (100). — Es bildet monokline Prismen von schwach süsslichem Geschmack, ist in Wasser schwer, in absolutem Alkohol nicht löslich; wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt.

Taurin (Amidoäthansulfonsäure), $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH$, findet sich an Cholsäure gebunden in der Galle der Ochsen und anderer Thiere, sowie im Lungensafte, der Muskelflüssigkeit und im Blute kaltblütiger Thiere; es kann auch im Darminhalte vorkommen; künstlich entsteht es beim Erhitzen von β-chloräthansulfonsaurem Silber mit Ammoniak auf 100° (108), sowie bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Vinylamin (109).

Darstellung. Rindsgalle wird einige Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht; das von Dyslysin und Choloïdinsäure getrennte Filtrat concentrirt man stark auf dem Wasserbade und filtrirt warm vom ausgeschiedenen Kochsalz etc. ab; dann verdunstet man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol, wodurch Glycocollchlorhydrat gelöst wird, während Taurin zurückbleibt. Dieses wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst, warm filtrirt und mit überschüssigem Alkohol versetzt. Der unmittelbar ausfallende, krystallinische Niederschlag wird schnell abfiltrirt, worauf sich aus dem Filtrat das Taurin in sehr langen Nadeln oder Prismen abscheidet.

Das Taurin bildet grosse, tetragonale Säulen, die sich erst über 240° zersetzen; unlöslich in absolutem Alkohol, wenig löslich in kaltem Weingeist, wird es von 15·5 Thln. Wasser von 12° aufgenommen. Es ist sehr beständig, concentrirte Säuren verändern es beim Kochen nicht, nur salpetrige Säure führt es in Isäthionsäure über (110).

Die Verbrennungswärme ist zu 385·0 Cal. gefunden (111). Wird das Kaliumsalz des Taurins eine Stunde lang mit Phtalsäureanhydrid auf 160° erhitzt, so entsteht phtalimidäthylsulfonsaures Kalium (112).

Salze. Das Natriumsalz, $Na \cdot C_2H_6NSO_3$, bildet zerfliessliche Krystalle.

Das Silbersalz, $Ag \cdot C_2H_6NSO_3$, krystallisirt in Tafeln die in Wasser ziemlich löslich sind, von Alkohol aber nicht aufgenommen werden.

Das Calciumsalz, $Ca(C_2H_6NSO_3)_2$, bildet feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Cadmiumsalz, $Cd(C_2H_6NSO_3)_2$, ist ein Krystallpulver.

Das Bleisalz, $Pb(C_2H_6NSO_3)_2$, stellt leicht lösliche, Kohlensäure anziehende Nadeln dar.

Quecksilbersalz, $Hg(C_2H_6NSO_3)_2$.

Wird Taurin mit Barytwasser auf 220° erhitzt, so entsteht

Diisäthionimidsäure, $NH\begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot HSO_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot HSO_3 \end{matrix}$ (113).

Chlortaurin, $NH_2 \cdot C_2H_3Cl \cdot HSO_3$, s. dieses Handwörterbuch Bd. XI, pag. 427.

Methyltaurin, $C_3H_9NSO_3$, $NH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HSO_3$, s. dieses Handwörterbuch Bd. XI, pag. 427.

Dimethyltaurin, $C_4H_{11}NSO_3 + H_2O$, $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H + H_2O$, s. dieses Handwörterbuch Bd. XI, pag. 427.

Trimethyltaurin, $C_5H_{13}NSO_3$, s. dieses Handwörterbuch Bd. XI, pag. 427.

Aethyltaurin, $C_4H_{11}NSO_3$, $NH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HSO_3$ (116), bildet feine Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 147°.

Diäthyltaurin, $C_6H_{15}NSO_3$, $N(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2HSO_3$, stellt feine, rhombische Tafeln (aus Alkohol) dar, die bei 151° schmelzen und in Wasser sehr löslich sind (116).

Allyltaurin, $C_5H_{11}NSO_3$, $NH(C_3H_5)CH_2 \cdot CH_2 \cdot HSO_3$, bildet rhom-

bische Prismen (aus Alkohol), die zwischen 190—195° schmelzen, sehr leicht in Wasser, schwer löslich in starkem Alkohol sind (116).

Taurobetaïn, $C_5H_{13}NSO_3$, $\begin{matrix} CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \\ CH_2 \cdot SO_2 \end{matrix} \!\!>\! O$, s. dieses Handwörterbuch Bd. XI, pag. 427.

Taurocyamin, Tauroglykocyamin, $C_3H_9N_3SO_3$, $NH:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HSO_3$, s. dieses Handwörterbuch Bd. XI, pag. 427.

Methyltaurocyamin, $C_4H_{11}N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2)N(CH)_3CH_2 \cdot HSO_3$, aus Methyltaurin, Cyanamid und Wasser bei 110—120° (120), bildet monokline Prismen, die ohne zu schmelzen bei 285° sich braun färben. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyltaurocyamin, $C_5H_{13}N_3SO_3 + H_2O$, bildet undeutliche Krystalle, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen, von Wasser sehr leicht, von absolutem Alkohol und von Aether nicht aufgenommen werden.

Tauroammelin-Anhydrid, $C_5H_7N_5SO_3$,

```
              OH
              |
              C
         N //    \ N — C2H4
          |       |        \
          |       |         SO2,
    H2N·C \\     / C = N   /
              N
```

wird erhalten, wenn man unter gelindem Erwärmen Chlor in die Lösung des Aethylenthiammelinchlorhydrates einleitet und die in silberglänzenden Krystallschuppen ausfallende, fast unlösliche Verbindung mit Wasser auskocht. — Es röthet Lackmus; löst sich in Alkalien und wird durch Säuren aus diesen Lösungen gefällt (121).

Taurodiammelin, $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$, entsteht in geringer Menge neben der vorigen Verbindung, aber als einziges Produkt, wenn man Aethylenthiammelinbromhydrat mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. — Es bildet feine, durchsichtige Prismen, die hygroskopisch, aber in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind; schmilzt nicht bis 290°. Es bildet mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze. Mit Ammoniak und Kupfervitriollösung erzeugt es grosse Blätter eines tiefblauen Cuprammoniumsalzes. Bei einstündigem Kochen mit Barytwasser entsteht

Tauroammelid, $C_5H_8N_4SO_5$,

```
              OH
              |
              C
         N //    \ N·C2H4·SO3H
          |       |
    H2N·C \\     / CO
              N
```

, in schönen, ziemlich schwer löslichen Krystallen, die zwischen 265—70° unter Gasentwicklung schmelzen. Mit ammoniakalischer Kupferlösung entstehen amethystfarbene, anscheinend monokline, zu Drusen vereinigte, platte Nädelchen (121).

Tunicin, $C_6H_{10}O_5$. Als Tunicin bezeichnet BERTHELOT die Cellulose des Thierreichs; sie findet sich im häutigen Sack von *Ascidia mammillaris* (101), im Mantel der Tunicaten (102), im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz (?) (103).

Darstellung. Man kocht den Mantel der Tunicaten, am besten frische *Phallusia mammillaris*, im PAPIN'schen Topf mit Wasser, darauf mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure und dann mit concentrirter Kalilauge. Dann wäscht man mit Alkohol (104).

Verhält sich ähnlich wie Cellulose, ist aber viel widerstandsfähiger gegen Säuren; geht beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Kochen der Lösung mit Wasser in Glykose über (105).

Turacin, ist ein Farbstoff in den Flügelfedern von Turacoarten.

Urocanin, $C_{11}H_{10}N_4O$, entsteht beim Schmelzen von Urocaninsäure (106). Es ist amorph, sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; reagirt stark alkalisch; die Salze sind amorph, leicht löslich in Wasser.

Chloroplatinat, $C_{11}H_{10}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, fällt amorph, wird aber allmählich krystallinisch. Schmilzt in heissem Wasser.

Urocaninsäure, $C_{12}H_{12}N_4O_4 + 4H_2O$, findet sich zuweilen im Hundeharn (107).

Darstellung. Der Harn wird zum Syrup verdampft, mit heissem Alkohol extrahirt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand, nach Ansäuern mit Schwefelsäure, ausgeäthert. Nach dem Abheben des Aethers scheidet sich aus der sauren Flüssigkeit das Sulfat ab.

Die Säure bildet Nadeln oder dünne Prismen; wird von heissem Wasser leicht, von kaltem schwer, von Alkohol und Aether nicht gelöst. Sie schmilzt bei 212—213° unter Zerfall in Urocanin, Kohlendioxyd und Wasser. Giebt das Krystallwasser bei 105° ab. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

Salze. Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_4O_4 \cdot 2HCl$, bildet feine, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche Nadeln.

Nitrat, $C_{12}H_{12}N_4O_4 \cdot 2HNO_3$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure und Alkohol fast unlöslich, in Wasser leicht löslich ist. Verpufft beim Erhitzen (Charakteristisch.)

Sulfat, $C_{12}H_{12}N_4O_4 \cdot H_2SO_4$, bildet mikroskopische, in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln und Blättchen.

AHRENS.

Druckfehlerverzeichniss für Band X.

Seite 694, Zeile 17 v. o. lies (104) statt (164).

Druckfehlerverzeichniss für Band XI.

Seite 27,		lies die Seitenzahl 27 statt 72.
„ 41,	Zeile 20 v. u.	lies »anorganischen« statt »anorganischer«.
„ 43,	„ 14 v. o.	lies »organischen« statt »organischer«.
„ 118,		lies die Seitenzahl 118 statt 18.
„ 180,	„ 9 v. o.	in der Tabelle muss die Formel 15 mit Formel 9 und Formel 16 mit Formel 10 vertauscht werden.
„ 195,		muss die Formel 3 lauten:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO \cdot C \cdot H \\ | \\ H \cdot C \cdot OH \\ | \\ OH \cdot C \cdot H \\ | \\ H \cdot C \cdot OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

„ 197,	„ 7 v. u.	lies mit Formel *a* statt mit Formel *b*.
„ 424,	„ 17 v. o.	lies »Isäthionsäure« statt »Isathionsäure«.
„ 425,	„ 5 v. o.	lies »Diisäthionsäure« statt »Diisathionsäure«.
„ 426,	„ 26 v. o.	lies »Anhydrotriaethylsulfaminsäure« statt »Anhydrotriethylsulfaminsäure«.
„ 442,	„ 2 v. u.	lies pag. 11 und 30 statt pag. 11.
„ 445,	„ 11 v. o.	lies Ta_2O_3 statt Ta_2O_5.
„ 446,		muss vor Zeile 11 v. u. »Tantalbromid« eingeschaltet werden.
„ 447,	„ 9 v. o.	lies »Fluoxypertantalsaures Kalium« statt »Fluorytantalsaures Kalium«.

Register für Band XI.

Spectralanalyse . . . 1
I. Theoretischer Theil 1
Methoden u. Apparate 3
I. Prismatische Methode 3
Bedingungen der Reinheit, Helligkeit und Schärfe des Spectrums . . . 4
Spectrometer 5
Handhabung desselben . 6
Wellenlänge der gebräuchlichen Lichtarten . . 8
Brechungsexponent für Licht der FRAUNHOFERschen Linie 8
Jenenser Gläser . . . 8
II. Diffractionsmethode 9
Unterschiede zwischen Beugungs- u. Brechungs-Spectrum 9
Emission des Lichts 10
I. Feste u. flüssige Körper 10
a) Emission des Lichts, hervorgebracht durch Temperatursteigerung . 10
Quantitative Spectralanalyse 11
Grenzen des Spectrums glühender Körper . . 12
II. Lichtemission glühender Gase u. Dämpfe 13
Methoden z. Herstellung leuchtender Gase und Dämpfe 14
Uebersicht der Resultate im Allgemeinen 15
LOKYER's lange u. kurze Linien 18
Harmonische Beziehungen zwischen den Linien eines Spectrums . . 20
II. Die Absorption des Lichts 20
Beobachtungsmethode . 22
Absorption in festen und flüssigen Körpern . . 23
Wirkungen der Lichtabsorption in festen und flüssigen Körpern . . 23
Anomale Dispersion . 24
Fluorescenzerscheinungen 24
Absorption durch Gase und Dämpfe . . . 25
KIRCHHOFF'sches Gesetz 26
Bedingung der Umkehrbarkeit 27
Sonnenspectrum 28
Chemische Zusammensetzung der Sonne . . 29
II. Praktischer Theil der Spectralanalyse 32
Darstellung der Spectren 33
Spectren der Metalloïde 35
Spectren der Metalle . 38
Absorptionsspectren einiger anorganischen Salze in Lösung 41
Absorptionsspectren einiger organischen Stoffe 43
Absorptionsspectren von Anilinfarben 43
Absorptionsspectren von Phenolfarbstoffen . . 44
Absorptionsspectren von Chlorophyll . - . . 44
Absorptionsspectren von Blut 44
Speichel 45
Allgemeiner Charakter des Speichels . 46
Bestandtheile d. Speichels 46
Secrete, welche den gemischten Speichel constituiren 50
Sprengstoffe 50
Definition u. Eintheilung 50
I. Gruppe der treibenden Sprengstoffe 51
Geschichtliches . . . 51
Schiesspulver . . 51
Entzündlichkeit . . . 53
Verbrennungsgeschwindigkeit 54
Verbrennungsprocess u. Verbrennungsprodukte 54
Wärmeentwicklung bei der Pulverexplosion . 57
DEBUS'sche Arbeiten . 58
Fabrikation des Schiesspulvers 63
Rohmaterialien . . . 63
Kleinen, Mengen, Dichten des Pulvers 68
Poliren des Pulvers . . 73
Trocknen des Pulvers . 73
Gepresstes Pulver . . 74
Prismatisches Pulver . 75
Mammuthpulver . . . 75
Physikalische und chemische Untersuchung des Pulvers, Pulverproben . . 76
Ermittelung der absoluten Dichte 76
Ermittelung der relativen Dichte 76
Ermittelung der cubischen Dichte 77
Ermittelung der Feuchtigkeit 77
Ermittelung des Salpetergehalts 77
Ermittelung des Schwefels 77
Ermittelung des Kohlenstoffs 78
Ermittelung der Asche 78
Ermittelung der Leistungsfähigkeit, Pulverproben 78
Apparat von UCHATIUS 79
Brisanzbestimmung . . 79
Chronograph von LE BOULENGÉ 80
Ersatzmittel für Pulver 81
Rauchschwaches Pulver 82
Nitrostärke 86
II. Gruppe der brisanten Sprengstoffe (Schiessbaumwolle Dynamit etc.) . . . 89

Digitized by Google

Xyloïdin 89
Pyroxylin 89
Nitramidin 89
Zusammensetzung u. Eigenschaften der Schiessbaumwolle 90
Fabrikation der Schiessbaumwolle 95
Comprimirte Schiessbaumwolle . . . 97
Nitrircentrifugen . 99
Anwendung der Schiessbaumwolle 99
Nitrolignose . . . 100
Collodiumwolle . . 100
Nitroglycerin, Dynamit 100
Dynamite mit unwirksamer Basis . 106
Dynamite mit wirksamer Basis . . . 108
Sprenggelatine . . 108
Gelatine-Dynamit u. verwandte Sprengstoffe. 111
Gelignite 111
Meganit 112
Lithofracteur 112
Dualin 112
Carbo-Dynamit . . . 112
Stonite 112
Dynamit von VONGES . 113
Lignose 113
Sebastin 113
NOBEL's Sprengpulver . 113
Colonialpulver. . . . 113
Petralit 113
Pantozollit 113
Ammoningelatine . . 113
Extradynamit 113
Herculespowder . . . 113
Vulcanpowder 113
Safetynitropowder . . 113
Judsonpowder 113
Vigorit 113
Atlas Powder 113
SPRENGEL'sche Sprengstoffe 114
Hellhoffit 114
Roburite 114
Securit 115
Romit 115
Bellit, FAVIER's Explosiv 115
Ecrasit 115
Cresylite 115
Ammonit, Grisounite . 115
Verwendung der Pikrinsäure in der Sprengtechnik . . 116
Mellinit 116
Nitrocatactine . . . 117
Chlorcatactine . . . 117
Verwendung von Diazoverbindungen 118
Chemische und physikalische Untersuchung der brisanten Sprengstoffe . 118
Stabilitätsprobe . . . 119
Ermittlung der Kraft der Explosivstoffe 121
Knallpräparate . . 124
Zündhütchen 124

Steinkohlentheer . . . 128
Geschichtliches und Allgemeines . . 128
Herkunft des Steinkohlentheers . . 129
Leuchtgasfabrikation 129
Coaksbereitung . . 130
Bienenkorböfen . . . 130
COPPÉE-Oefen . . . 130
KNAB-CARVÈS 131
PAUWELS-DUBOCHET-Oefen 131
Hochofenprocess, Gartscherrie-Process . . 131
Gasgeneratoren . . . 131
Zersetzung hochsiedender Kohlenwasserstoffe durch Hitze (Oelgasbereitung) 131
Wassergas 132
Physikalische Eigenschaften des Steinkohlentheers . . 132
Chemische Natur des Steinkohlentheers. 133
Gastheer 135
Leichtöl 135
Zechentheer 136
Theer aus JAMESON-Oefen 136
Theer aus geschlossenen Bienenkorböfen . . . 136
Theer aus COPPÉ-Oefen 137
Theer aus CARVÈS-Oefen 138
Hochofentheer . . . 138
Generatortheer . . . 139
Oelgastheer 139
Wassergastheer . . . 139
Bestandtheile des Steinkohlentheers 140
Freie Elemente . . . 140
Anorganische Verbindungen 141
Organische Bestandtheile 141
Theorie der Theerbildung 147
Chemisch-technische Prüfung des rohen Steinkohlentheers. 153
Verwendung des rohen Steinkohlentheers 154
Vergasung des Theers . 154
Verbrennung des Theers zu Heizzwecken . . 154
Fabrikation von Briquettes 154
Fabrikation von Russ . 154
Anwendung des Theers zum Conserviren von Baumaterialien . . . 154
Fabrikation der Dachpappe 154
Fabrikation des Holzcements 154
Verwendung des Theers zur Herstellung des basischen Futters der Converter beim Thomas-Gilchrist-Process . . 155
Verwendung des Theers zu Desinfectionszwecken 155
Verwendung des Theers als Schmiermaterial . 155
Destillation des Steinkohlentheers . . 155
Bezug und Transport des Theers 156
Das Füllen der Blasen . 156
Liegende Blasen . . . 156
Stehende Blasen . . . 156
Condensationseinrichtungen 156
Aufnahme des Pechs . 157
Betrieb der Theerblasen 157
Verarbeitung der Rohöle 160
Chemische Reinigung der Oele 160
Rectification mit Dampf 161
Gewinnung der reinen Kohlenwasserstoffe . 161
Verarbeitung der schweren Oele 163
Verwerthung der Abfallsäure 164
Gewinnung von Theerbasen 165
Ausbringen an Endprodukten bei der Destillation des Steinkohlentheers 165
Verwendung der Theerprodukte . . 166
Technische Prüfung der Theerprodukte 167

Stereochemie 169
Ueberblick über die Entwicklung der Stereochemie . . 170
Charakteristik und Uebersicht der stereoïsomeren Verbindungen. . . . 172
Optische oder Spiegelbildisomere 172
Geometrische Isomere . 173
I. Stereochemie der Verbindungen mit molekularer Asymmetrie 173
Optische oder Spiegelbild-Isomerie. . . 173
A. Stereochemie der asymmetrischen

Digitized by Google

Kohlenstoffverbindungen 173
1. Theorie der molekularen Asymmetrie, bezw. des asymmetrischen Kohlenstoffatoms . . . 173
Beziehungen zwischen Krystall- und Molekularasymmetrie 173
Entwicklung der Theorie auf Grund von Isomerieverhältnissen . . . 174
2. Allgemeine Folgerungen und Bestätigungen der Theorie. 176
3. Theorie der Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen 178
a) Zahl und Beschaffenheit der Isomeren . . 179
b) die Veranschaulichung der Configuration von optischen Isomeren . 181
c) Uebersicht über die wichtigsten bekannten Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen 182
4. Bildung asymmetrischer, bezw. aktiver Verbindungen . . 184
a) Synthese asymmetrischer inaktiver Gemenge aus symmetrischen Verbindungen. . . . 184
b) Spaltung inaktiver Gemenge in ihre optischen Isomeren 185
α) Spaltung inaktiver Gemenge durch Organismen 185
β) Spaltung inaktiver Gemenge durch bereits aktive Verbindungen . 186
γ) Spontane Spaltung inaktiver Gemische durch direkte Krystallisation enantiomorpher Formen 186
5. Rückbildung inaktiver Verbindungen aus aktiven Substanzen. 187
a) Ohne Configurationsänderung, Racemisirungsscheinungen 187
b) Bildung inaktiver Verbindungen aus aktiven Substanzen unter Configurationsänderung durch Wärme 188
6. Besondere Erscheinungen bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen . . . 189
a) Allgemeine Eigenschaften derselben . . 189
b) Synthese von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen 191
α) Aus inaktiven Gemischen 191
β) Aus bereits aktiven Verbindungen . . . 192
c) Umlagerungen aktiver Verbiudungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen 193
7. Configurationsbestimmung optisch-isomerer Verbindungen 193
B. Stereochemie der asymmetrischen Stickstoffverbindungen 200
II. Stereochemie der gesättigten und ungesättigten Verbindungen. Geometrische Verbindungen 201
A. Kohlenstoffverbindungen 201
Allgemeine Theorie der gesättigten und ungesättigten Verbindungen . . . 201
1. Stereochemie der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. Geometrische Isomerie der Aethylenderivate . . . 204
a) Allgemeines . . 204
Uebersicht über die wichtigsten Gruppen der geometisch isomeren Aethylenderivate . . 204
b) Bestimmung der Configuration geometrisch isomerer Aethylenkörper . 205
α) Configurationsbestimmung durch Beziehung der Aethylenkörper zu ringförmigen Verbindungen 206
1. Durch Verwandlung äthylenartiger in ringförmige Verbindungen. 206
2. Durch Verwandlung ringförmiger in äthylenartige Verbindungen . 206
β) Configurationsbestimmung durch Beziehung zwischen Aethylen- und Acetylenverbindungen . 207
1. Durch Bildung von Aethylenverbindungen aus Acetylenverbindungen 207
2. Durch Bildung von Acetylenverbindungen aus Aethylenverbindungen 208
γ) Configurationsbestimmung durch Beziehung zwischen Aethylenkörpern und gesättigten Verbindungen . . . 209
1. Durch Verwandlung von Aethylenkörpern in gesättige Verbindungen 209
2. Durch Verwandlung gesättigter Verbindungen in Aethylenderivate 210
δ) Configurationsbestimmung durch gegenseitige Beziehung zwischen Aethylenkörpern . . 211
Begrenzte Genauigkeit der Configurationsbestimmung. 213
c) Aenderung der Configuration geometrisch isomerer Aethylenverbindungen. 213
α) Unter gleichzeitiger Aenderung der Constitution 213
β) Ohne gleichzeitige Aenderung der Constitution 214
Umwandlung geometrisch-isomerer Aethylenkörper durch Wärme . . . 214
Spontane Umwandlung geometrisch - isomerer Aethylenkörper durch contactartig wirkende Substanzen 215
Spontane Configurationsänderung als Hinderniss der Configurationsbestimmung 215
Versuche zur Erklärung des Vorganges der directen Umlagerung. . 216
d) Configuration von Aethylenverbindungen ohne Stereoïsomerie. . 217
2. Stereochemie der gesättigten Verbindungen. . . . 219
a) Bestimmung der begünstigten, bezw. einzig stabilen Atomgruppirung 219
b) Configurationen von Kohlenstoffketten . . 220

Digitized by Google

3) Stereochemie ringförmiger Verbindungen 222
a) Allgemeines . . . 222
Configuration der Polymethylene oder Cyclane $(CH_2)_n$ 222
Configuration der Polymethine $(CH)_n$ und benzolähnlicher Ringe . . 223
b) Geometrische Isomerie bei Polymethylenderivaten 223
Gleichzeitiges Auftreten geometrischer Isomerie und molekularer Asymmetrie bei Polymethylenderivaten 226
c) Geometrische Isomerie ringförmiger Substanzen mit Doppelbindungen 226
d) Geometrische Isomerie bei polymethylenähnlichen Verbindungen 227
B. Geometrische Isomerie des Stickstoffs 228
Theorie 228
Allgemeine Eigenschaften der geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen 229
Uebersicht über die geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen . . 230
1. Stereoïsomere Oxime 231
a) Historisches; Beweise der Structuridentität . 231
b) Uebersicht und Configurationsbestimmung der einzelnen Untergruppen 232
α) Aldoxime und Aldoximcarbonsäuren . . 232
Verhalten und Configurationsbestimmung derselben 232
β) Stereoïsomere Ketoxime 233
Verhalten und Configurationsbestimmung . . 233
γ) Stereoïsomere Derivate von Hydroxamsäuren bezw. Hydroximsäuren . . . 235
δ) Stereoïsomere Dioxime bezw. Glyoxime. . . 235
Configurationsbestimmung 235
c) Wechselseitige Uebergänge stereoïsomerer Oxime 236
d) Configuration von Oximen ohne Stereïsomerie 238
e) Einfluss der Constitution auf die Configuration. 239
2. Stereoïsomere Hydrazone 243
Nachtrag über das Isoconiin, bezw. den Einfluss, den der Stickstoff auf das Drehungsvermögen ausübt . . . 245

Stickstoff 245
Geschichtliches . . 245
Vorkommen . . . 247
Darstellung . . . 249
Eigenschaften. . . 252
Qualitativer Nachweis und Quantitative Bestimmung . 255
Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff . . . 259
Ammoniak, Stickstofftrihydrür . . 259
Geschichtliches . . 260
Vorkommen . . . 260
Bildungsweisen und Darstellung . . . 260
Eigenschaften . . 267
Ammoniumverbindungen 279
Chlorammonium, Salmiak 281
Bromammonium . . . 284
Diammoniakbromhydrat 285
Tetrammoniakbromhydrat 285
Heptammoniakbromhydrat 286
Jodammonium . . . 285
Diammoniakjodhydrat . 286
Tetrammoniakjodhydrat 286
Heptammoniakjodhydrat 286
Chlorjod-Chlorammonium 286
Fluorammonium . . . 286
Unterchlorigsaures Ammonium 287
Chlorigsaures Ammonium 287
Chlorsaures Ammonium 287
Ueberchlorsaures Ammonium 287
Unterbromigsaures Ammonium 287
Bromsaures Ammonium 288
Unterjodigsaures Ammonium 288
Jodsaures Ammonium . 288
Ueberjodsaures Ammonium 288
Schwefelsaures Ammonium 288
Dreiviertel gesättigtes schwefelsaures Ammonium 289
Halbgesättigtes oder doppelt schwefelsaures Ammonium 289
Achtfach schwefelsaures Ammonium 289
Pyroschwefelsaures Ammonium 289
Dithionsaures oder unterschwefelsaures Ammonium 290
Schwefligsaures Ammonium 290
Saures schwefligsaures Ammonium 290
Pyroschwefligsaures Ammonium 290
Unterschwefligsaures oder thioschwefelsaures Ammonium 290
Amidosulfonsaures Ammonium 291
Imidosulfonsaures Ammonium 291
Dinitroschwefelsaures oder stickoxydschwefligsaures Ammonium 291
Selensaures Ammonium . 291
Saures selensaures Ammonium 291
Selenigsaures Ammonium 291
Saures selenigsaures Ammonium 292
Vierfach saures selensaures Ammonium . . 292
Selenosaminsaures Ammonium 292
Saures Selenosaminsaures Ammonium 292
Salpetersaures Ammonium 292
Salpetrigsaures Ammonium 293
Orthophosphorsaures Ammonium 294
Pyrophosphorsaures Ammonium 295
Metaphosphorsaures Ammonium 295
Monoammoniumphosphit 295
Diammoniumphosphit . 295
Unterphosphorsaures Ammonium 295
Monoammoniumsubphosphat 296
Imidodiphosphorsaures Ammonium 296
Diimidodiphosphorsaures Ammonium 296
Diimidodiphosphormonaminsaures Ammonium 296
Pyrophosphornitrolsaures Ammonium 296
Tetraphosphordiaminsaures Ammonium 296
Tetraphosphortetraminsaures Ammonium . . 296
Tetraphosphorpentazotsaures Ammonium . . 296
Sulfo- oder thiophosphorsaures Ammonium . . 296
Dithiophosphorsaures Ammonium 296
Arsenigsaures Ammonium 296
Arsensaures Ammonium 296

Digitized by Google

Borsaures Ammonium . 297
Diborsaures Ammonium 297
Tetraborsaures Ammonium 297
Pentaborsaures Ammonium 297
Dekaborsaures Ammonium 297
Fluorborammonium . . 297
Kohlensaures Ammonium 297
Neutrales kohlensaures Ammonium 299
Halbsaures kohlensaures Ammonium 299
Saures kohlensaures Ammonium 299
Ammoniumsulfocarbonat 300
Kieselsaures Ammonium 300
Kieselfluorammonium . 300
Qualitative und quantitative Bestimmung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze 300
Hydrazin, Diamid . 304
Bildung von Hydrazin und seinen Salzen. 304
Hydrazinhydr t . . . 306
Hydrazinbifluorid . . . 308
Hydrazinbichlorhydrat . 308
Hydrazinmonochlorhydrat 308
Hydrazinbibromhydrat . 308
Hydrazinmonobromhydrat 309
Hydrazinbijodhydrat . . 309
Hydrazinmonojodhydrat 309
Trihydrazinbijodhydrat . 309
Neutrales Hydrazinsulfat, Diammoniumsemisulfat 309
Saures Hydrazinsulfat . 309
Salpetersaures Hydrazin 310
Kohlensaures Hydrazin . 310
Ameisensaures Hydrazin 310
Essigsaures Hydrazin . 310
Oxalsaures Hydrazin . 310
Symmetrische Condensationsprodukte mit Aldehyden . . 310
Aldazine 310
Benzalazin 310
Dibenzylhydrazin . . . 311
o-Oxybenzalazin . . . 311
o-Nitrobenzalazin. . . 311
Cinnamylidenazin. . . 311
Asymmetrische Condensationsprodukte mit Aldehyden . . 311
Benzalhydrazin . . . 311
Symmetrische Condensationsprodukte mit Ketonen . . . 312
Ketazine 312
Bisdimethylazimethylen . 312
Bismethyläthylazimethylen 312
Bismethylhexylazimethylen 313
Bisdiäthylazimethylen . 313
Bisdiphenylazimethylen . 313
Asymmetrische Condensationsprodukte mit Ketonen . . . 313
Methylpropylmethylenhydrazin 313
Dimethylmethylenhydrazin 313
Methylphenylmethylenhydrazin . . . , . . 314
Phenylmethylphenylazimethylen 314
Diphenylmethylenhydrazin 314
Acetyldiphenylmethylenhydrazin 314
Benzoyldiphenylmethylenhydrazin 314
Diphenylmethylentetrazon 314
Diphenyldimethylazimethylen 315
Diphenylmethylcinnamalazimethylen 315
Diphenylmethylphenylazimethylen 315
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone 315
Dimethylaziäthan . . . 315
Dimethylbishydrazimethylen 315
Benzoy'phenylhydrazimethylen 315
Diphenylbishydrazimethylen 316
Hydrazinhydrat und Isatin. 317
Hydraziisatin 317
Hydrazinhydrat und Phenole. 317
Phenoldiammonium . . 317
Hydrochinondiammonium 317
Amidoguanidin . . . 317
Triazoessigsäure, Triazotrimethylentricarbonsäure 318
Salze und Ester . . . 318
Trimethintriazimid . . 319
Salze. 319
Azinbernsteinsäuren 320
Asymmetrische Azinbernsteinsäure 320
Symmetrische Azinbernsteinsäure 320
Benzoylhydrazin . . . 321
Benzoylbenzalhydrazin . 321
Symm. Dibenzoylhydrazin 321
Hydrazinessigsäure . . 321
Benzalhydrazinessigsäure 321
Hippurylhydrazin . . . 321
Hippurylbenzalhydrazin . 321
Stickstoffwasserstoffsäure, Azoïmid . . 321
Benzoylazoïmid . . . 322
Diazohippuramid . . . 322
Eigenschaften des Azoïmids 323
Salze 324
Stickstoffnatrium . . . 324
Stickstoffammonium . . 324
Stickstoffdiammonium . 324
Stickstoffbarium . . . 325
Stickstoffsilber. . . . 325
Stickstoffkupfer . . . 325
Stickstoffeisenoxyd . . 325
Stickstoffquecksilberoxydul 325
Stickstoffblei 325
Hydroxylamin, Oxyammoniak . . . 325
Salzsaure Salze . . . 328
Schwefelsaures Hydroxylamin 329
Salpetersaures Hydroxylamin 329
Orthophosphorsaures Hydroxylamin 330
Nachweis des Hydroxylamins . . .
Quantitative Bestimmung 330
Stickstoff und Halogene 330
Fluorstickstoff 330
Chlorstickstoff . . . 330
Bromstickstoff 333
Jodstickstoff 333
Stickstoff u. Sauerstoff 336
Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid . . 336
Disalpetersäure, Salpetersäuresubhydrat . . . 339
Salpetersäuremonohydrat, conc. Salpetersäure . . . 340
Darstellung der Salpetersäure . . . 343
Eigenschaften . . 353
Tabellen für die spec. Gew. der Salpetersäure 354
Tabelle von Ure . . 354
Tabelle von Kolb . . 355
Tabelle nach Graden Beaumé von Kolb . . 356
Rohe, rauchende Salpetersäure 359
Erkennung und qualitative Bestimmung 360
Quantitative Bestimmung. 362
Uebersalpetersäure . . 366
Königswasser 367
Chloride u. Bromide der Salpetersäure . 367
Nitrylchlorid 367
Nitrylbromid 368
Nitryltribromid, Bromsalpetersäure 368
Nitrogentetroxyd, Stickstoffperoxyd, Untersalpetersäure 368
Stickstofftrioxyd Salpetrigsäureanhydrid. . 373
Qualitative Bestimmung der salpetrigen Säure . 377
Quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure . 377

Digitized by Google

Chloride und Bromide der salpetrigen Säure 377
Nitroxylchlorid, Chlorsalpetrige Säure . . . 378
Nitroxylbromid . . . 378
Stickstoffmonoxyd, Stickoxyd 379
Stickoxydul 383
Untersalpetrige Säure . 386
Stickstoff und Schwefel 387
Schwefelstickstoft . . 387
Ammonium und Schwefel 389
Ammoniumsulfhydrat, Schwefelwasserstoffammonium 389
Ammoniumdisulfid . . 390
Ammoniumtrisulfid . . 390
Ammoniumtetrasulfid . 391
Ammoniumpentasulfid . 391
Ammoniumheptasulfid . 391
Ammoniummonosulfid . 392
Sulfitammon 392
Sulfaminsäure, Amidosulfonsäure 393
Sulfamid 393
Imidosulfonsäure . . . 393
Imidosulfurylamid . . 393
Nitrosulfonsäure, Nitrosylschwefelsäure . . 394
Nitrosulfonsäurechlorid . 394
Nitrosulfonsäureanhydrid 394
Oxynitrosulfonsäureanhydrid 395
Salpeterschwefelsäure . 395
Salpetrige Säure u. schweflige Säure . 395
Hydroxylaminmonosulfonsäure 395
Stickoxyd u. schweflige Säure 395
Dinitroschwefelsäure, Nitrosohydroxylaminsulfonsäure 395
Selenstickstoff . . . 396
Selenwasserstoff-Selenammonium, Ammoniumhydroselenid 396
Selenammonium . . . 396
Selenosaminsäure . . 396
Imidodiphosphorsäure . 397
Diimidodiphosphorsäure 397
Diimidodiphosphormonoaminsäure 397
Nitrilotrimetaphosphorsäure 397
Amide der Sulfophosphorsäure 397
Ammoniak und die Halogenide d. Phosphors 398
Stickstoff und Arsen 398
Ammoniak und die Halogenide des Arsens 398
Borstickstoff 399
Silicium und Stickstoff 400
Siliciumstickstoff . . . 400
Salpeterkieselsäure . . 401

Strontium 401
Geschichtliches . . 401
Vorkommen . . . 401
Darstellung . . . 402
Eigenschaften . . 403
Strontiumwasserstoff . 403
Halogenverbindungen 403
Strontiumchlorid . . . 403
Chlorstrontium-Ammoniak 405
Bromstrontium . . . 405
Bromstrontium-Ammoniak 405
Jodstrontium 405
Fluorstrontium . . . 405
Oxyde 405
Strontiumoxyd, Strontian 405
Strontiumhydrat . . . 405
Strontian-Kali 407
Strontian-Natron . . . 407
Strontiumsuperoxyd . . 407
Sulfide 407
Strontiummonosulfid, Einfach Schwefelstrontium 407
Strontiumsulfhydrat . . 407
Strontiumtetrasulfid . . 407
Strontiumpentasulfid . 408
Strontiumoxychlorid . . 408
Selenstrontium . . . 408
Mehrfach Selenstrontium 408
Phosphorstrontium . . 408
Sauerstoffhaltige Salze 408
Chlorigsaures Strontium 408
Strontiumchlorat, chlorsaures Strontium . . 408
Strontiumbromat, bromsaures Strontium . . 408
Strontiumjodat, jodsaures Strontium 409
Strontiumperjodat . . 409
Basisches überjodsaures Strontium 409
Zweibasisches überjodsaures Strontium . . 409
Vierbasisches überjodsaures Strontium . . 409
Strontiumsulfit, schwefligsaures Strontium . . 409
Strontiumsulfat, schwefelsaures Strontium . . 409
Schwefelsaures Strontium-Kalium 410
Schwefelsaures Strontium-Ammonium 410
Strontiumbisulfat . . 410
Strontiumthiosulfat . . 410
Strontiumdithionat . . 410
Strontiumtetrathionat . 410
Strontiumselenit . . . 410
Strontiumbiselenit . . 410
Strontiumhyponitrit . . 410
Strontiumnitrit . . . 411
Strontiumnitrat . . . 411
Salpetersaures Strontium-Natrium 411
Strontiumhypophosphit . 411
Strontiumphosphit . . 411
Strontiumorthophosphat 411
Secundäres Strontiumorthophosphat . . . 411
Strontiumorthophosphat-Strontiumchlorid . . 412
Strontiumpyrophosphat . 412
Strontiummetaphosphat . 412
Orthophosphorsaures Strontium-Kalium . . 412
Orthophosphorsaures Strontium-Natrium . . 412
Pyrophosphorsaures Strontium-Kalium . . 412
Pyrophosphorsaures Strontium-Natrium . . 412
Trimetaphosphorsaures Strontium-Natrium . . 412
Strontiumarsenit . . . 412
Strontiumarseniat . . . 412
Secundäres arsensaures Strontium 412
Strontiumpyroarseniat . 412
Arsensaures Strontium-Natrium 412
Strontiumantimoniat . . 412
Strontiumborat . . . 412
Strontiumcarbonat . . 413
Kohlensaures Strontium-Natrium 413
Kieselfluorstrontium . . 413
Strontiummanganit . . 413
Strontiumplumbat . . 413
Strontiumchromat . . 413
Strontiumbichromat . . 413
Strontiummolybdat . . 413
Analytisches Verhalten der Strontiumverbindungen . . 414
Reactionen der Lösungen 413
Quantitative Bestimmung des Strontiums 414

Sulfonsäuren 416
Bildungsweisen . . 416
Methansulfonsäure . . 418
Methansulfonchlorid . 419
Chlormethansulfonsäure 419
Dichlormethansulfonsäure 419
Trichlormethansulfonsäure 419
Aethansulfonsäure . . 420
Monochloräthansulfonsäuren 420
Dichloräthansulfonsäuren 420
Propansulfonsäuren . . 420
Butansulfonsäuren . . 420
Isopentansulfonsäuren . 420
Hexansulfonsäuren . . 420
Thiosulfonsäuren d. Fettkohlenwasserstoffe 421

Digitized by Google

Methylthiosulfonsäuremethylester 421
Thioäthylsulfonsäure . 421
Allylsulfonsäuren . . . 421
Disulfonsäuren . . 421
Methandisulfonsäure . . 422
Aethandisulfonsäure . . 422
Aethylidendisulfonsäuren 422
Propandisulfonsäure . . 422
Trisulfonsäuren . . 422
Methantrisulfonsäure . 422
Propantrisulfonsäure . 423
Sulfonsäuren der Alkohole 423
Oxymethansulfonsäure . 424
Oxymethandisulfonsäure 424
Oxymethantrisulfonsäure 424
Mercaptandisulfonsäure . 424
Methylmercaptantrisulfonsäure 424
Isäthionsäure 424
Isoäthionchlorid . . . 424
β-Chloräthylsulfonchlorid 424
Isäthionäthyläthersäure . 424
Diisäthionsäure . . . 425
Oxyäthandisulfonsäure . 425
Aethionsäure 425
Carbylsulfat 425
Oxypropansulfonsäure . 425
Chlorhydrinsulfonsäure . 425
Glycerindisulfonsäure . 425
Isoamylisäthionsäure . 426
Propylglycerintrisulfonsäure 426
Amidofettsulfonsäuren 426
Dimethylsulfaminsäure . 426
Aethylsulfaminsäure . . 426
Diäthylsulfaminsäure . 426
Anhydrotriäthylsulfaminsäure 426
Taurin, Amidoäthansulfonsäure. 426
Diisäthionimidsäure . . 427
Chlortaurin 427
Methyltaurin 427
Dimethyltaurin. . . . 427
Trimethyltaurin, Betaïn . 427
Aethyltaurin 427
Diäthyltaurin 427
Allyltaurin 427
Taurobetaïn 427
Taurocyamin 427
Methyltaurocyamin . . 427
Dimethyltaurocyamin . 427
Taurocholsäure . . . 427
Hyotaurocholsäure . . 427
Taurochenocholsäure. . 428
Parachenocholsäure . . 428
Chenocholsäure . . . 428
Guanogallensäuren . . 428
Aethylhydrazinsulfonsäure 428
Diazoäthansulfonsäure . 428
Aliphatische Sulfoncarbonsäuren. . . 428
Sulfoameisensäure . . 428
Sulfonessigsäure . . . 428
Diessigsulfonsäure . . 428
Sulfopropionsäuren . . 428
Sulfobuttersäure . . . 428
Disulfobuttersäure . . 428
Diisosulfobuttersäure . 428
Diisosulfovaleriansäure . 428
Sulfobernsteinsäuren . . 428
Sulfobrenzweinsäure . . 428
Sulfopimelinsäure. . . 428
Sulfooxystearinsäure . . 428
Sulfooleïnsäure . . . 428
Furfurangruppe . . 429
Sulfobrenzschleimsäure 429
Thiophengruppe . . 429
Thiophensulfonsäuren . 429
Tiophendisulfonsäuren . 429
Thiophensulfinsäure . . 429
Methylthiophensulfonsäure 429
α-Dibromthiophen-β-disulfonsäure 429
Trimethylensulfon . . 429
Trimethylensulfonsulfid . 429
Sulfoderivate der aromatischen Klasse 429
Benzolsulfonsäure. . . 430
Benzolsulfodichlorphosphamid. 430
Succinylbenzolsulfonsäureamid 431
Succinylbenzolsulfaminsäure 431
o-Benzoldisulfonsäure . 431
m-Benzoldisulfonsäure . 431
p-Benzoldisulfonsäure . 431
Benzoltrisulfonsäure . . 431
o-Toluolsulfonsäure . . 431
m-Toluolsulfonsäure . . 431
p-Toluolsulfonsäure . . 431
Benzylsulfonsäure. . . 431
(1:2:3:5)-Toluoldisulfonsäure 432
(1:3:4)-Toluoldisulfonsäure 432
(γ)-Säure 432
(1:3:5)-Disulfonsäure . 432
Toluoltrisulfonsäure . . 432
Aethylbenzolsulfonsäure. 432
(1:2:3)-Xylolsulfonsäure 432
(1:2:4)-Xylolsulfonsäure . 432
(1:3:2)-Xylolsulfonsäure . 432
(1:3:4)-Xylosulfonsäure . 432
p-Xylolsulfonsäure . . 432
Normalpropylbenzolsulfonsäure 432
p-Cumolsulfonsäure . . 432
β-Cumolsulfonsäure . . 432
Aethyltoluolsulfonsäuren 432
v-Trimethylbenzolsulfonsäure 432
Pseudocumolsulfonsäuren 432
Mesitylensulfonsäure . 432
Pseudocumolsulfonsäure 432
Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{14}$. 432
Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{16}$. 432
Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe, $C_{12}H_{18}$. — $C_{13}H_{20}$ — C_{14} H_{22} Höhere Reihen . . . 432
Thiosulfonsäuren . 432
Benzolthiosulfonsäure . 432
p-Toluolthiosulfonsäure . 432
Phenyldisulfoxyd . . . 433
Halogensulfonsäurederivate 433
p-Fluorbenzolsulfonsäure 433
Monochlorbenzolsulfonsäure 433
Dichlorbenzolsulfonsäuren, Trichlorbenzolsulfonsäuren 433
Monobrombenzolsulfonsäuren 433
Monobrombenzoldisulfonsäuren 433
Bibrombenzolsulfonsäuren 433
Orthodibrombenzolsäurederivate, m-Dibromderivate, p-Dibromderivate 433
Tribrom-, Tetrabrom-, Pentabrom-Benzolsulfonsäuren 433
Jodbenzolsulfonsäuren . 433
Monochlortoluolsulfonsäuren 433
Monobromtoluolsulfonsäuren 433
Brombenzylsulfonsäuren 433
Bromtoluoldisulfonsäuren 433
Jodtoluolsulfonsäuren . 433
Chlorxylolsulfonsäuren . 433
Halogencumolsulfonsäuren, Halogencymolsulfonsäuren 433
Nitroderivate der Kohlenwasserstoffsulfonsäuren . . . 433
o-Nitrobenzolsulfonsäure 433
m-Nitrobenzolsulfonsäure 433
p-Nitrobenzolsulfonsäure 433
α-Nitrobenzoldisulfonsäure 433
β-Nitrobenzoldisulfonsäure 433
Dinitrobenzolsulfonsäuren 434
o-p-Sulfonsäure . . . 434
Dinitrobenzoldisulfonsäure 434
Chlornitrobenzolsulfonsäure 434
Chlornitrobenzoldisulfonsäuren 434
Bromnitrobenzolsulfonsäuren, mehrmals bromirte Nitrobenzolsulfonsäuren 434
o-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure 434
o-Nitrotoluol-(r)m-Sulfonsäure (1:2:3) . . . 434
o-Nitrotoluol-(α)m-Sulfonsäure (1:2:5) . . . 434
o-Nitrotoluol-p-Sulfonsäure (1:2:4) 434
m-Nitrotoluolsulfonsäuren 434

Digitized by Google

p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure (1:4:2) 434
Nitrobenzylsulfonsäure . 434
p-Nitrobenzylsulfamid . 434
Nitrotoluoldisulfonsäuren 434
Dinitrobenzylsulfonsäure 434
Nitroxylosulfonsäure . . 434
Dinitroxylosulfonsäure . 434
Bromnitroxylolsulfonsäure 434
Azoxybenzolsulfonsäuren 434
Azoderivate der Sulfonsäuren 434
Azobenzol- (mono- und di-) Sulfonsäuren . . 434
Amidoazobenzolsulfonsäuren 435
Oxyazobenzolsulfonsäuren 435
Azobenzolfarbstoffsulfonsäuren 435
Hydrazobenzolsulfonsäuren 435
m-Hydrazobenzoldisulfonsäure 435
Diazohydrazophenoldisulfonsäure 435
Hydrazinhydrazophenoldisulfinsäure 435
Hydrazobenzoltetrasulfonsäure 435
Amidohydrazobenzolsulfonsäure 435
Hydrazinsulfonsäuren 435
p-Hydrazinbensolsulfonsäure 435
Phenylhydrazinsulfonsäure 435
Hydrazintoluolsulfonsäuren 435
Hydrazinphenolsulfonsäuren 435
Amidosulfonsäuren 435
o-Anilinsulfonsäure . . 435
m-Anilinsulfonsäure . . 435
(p)-Sulfanilsäure . . . 435
(p)-Acetanilidsulfonsäure 435
α-Anilin-o-Disulfonsäure 435
α-Anilin-m-Disulfonsäure 435
β-Anilin-m-Disulfonsäure 435
Chloranilinsulfonsäure . 435
o-Bromanilinsulfonsäure 435
p-Bromanilin-o-Sulfonsäure 435
p-Bromanilin-m-Sulfonsäure (4:1:3) . . . 436
Bromanilindisulfonsäuren 436
Dibromanilinsulfonsäuren 436
Dibromanilindisulfonsäuren 436
Tribromanilinsulfonsäuren 436
Tetrabromanilinsulfonsäuren 436
o-Nitranilinsulfonsäure . 436
m-Nitranilinsulfonsäure . 436
p-Nitranilinsulfonsäure . 436
m-Nitranilinsulfonsäure . 436
Sulfonsäuren alkylirter Aniline 436
o-Toluidin-(v-) m-Sulfonsäure 436
(α)-Toluidin-(m-)Sulfonsäure (1:2:5) . . . 436
o-Toluidin-(p-)Sulfonsäure (1:2:4) 436
o-Toluidin-m-disulfonsäure 436
m-Toluidin-o-Sulfonsäure 436
m-Toluidin-p-Sulfonsäure 436
m-Toluidindisulfonsäure. 436
p-Toluidin-o-Sulfonsäure 436
p-Toluidin-m-Sulfonsäure 436
p-Toluidin-o-o-disulfonsäure 436
p-Toluidin-m-o-disulfonsäure 436
Toluidinsulfonsäuren unbekannter Constitution 436
Halogentoluidinsulfonsäuren 436
Nitrotoluidinsulfonsäuren 436
Thiotoluidinsulfonsäuren 436
Benzylaminsulfonsäuren . 436
Xylidinsulfonsäuren, Halogenxylidinsulfonsäuren 436
Amidomesitylensulfonsäuren 436
Cymidinsulfonsäuren . 436
Phenolsulfonsäuren 436
o-Phenolsulfonsäure . . 436
m-Säure 436
p-Säure 437
Phenolsulfonsäurephenyläther 437
Phenolsulfonsäureanhydrid 437
α-Phenoldisulfonsäure . 437
β-Phenoldisulfonsäure . 437
Phenoltrisulfonsäure . . 437
Phenoltetrasulfonsäure . 437
Anisolsulfonsäuren . . 437
Anisoldisulfonsäure . . 437
Phenetolsulfonsäure . . 437
Phenetoldisulfonsäuren . 437
Aethylendiphenolsulfonsäure 437
Phenyloxydisulfonsäure . 437
Chlorphenolsulfonsäuren 437
α-Säure 437
γ-Chlorphenetolsulfonsäure 437
Chlorphenoldisulfonsäure 437
Dichlorphenolsulfonsäuren 437
Trichlorphenolsulfonsäure 437
Bromphenolsulfonsäuren 437
Bromphenoldisulfonsäuren 437
Dibromphenylsulfonsäuren 437
p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure 437
o-Nitro-p-Phenolsulfonsäure (1:4:2) 437
Nitrophenoldisulfonsäure 437
Dinitrophenolsulfinsäure, Trinitroderivat . . . 437
Halogennitrophenolsulfonsäuren 437
p-Amidophenol-o-Sulfonsäure 437
o-Amidophenol-p-Sulfonsäure 437
Amidophenoldisulfonsäuren 437
Chloramidophenoldisulfonsäuren 437
o-Kresolsulfonsäuren (1:2:5) 437
o-Kresoldisulfonsäure (1:2:3:5) 438
m-Kresosulfonsäure. . . 438
p-Kresolsulfonsäuren (1:2:4). 438
p-Kresoldisulfonsäuren . 438
Xylenolsulfonsäuren . . 438
Cumenolsulfonsäuren . 438
Sulfonsäuren 438
Benzylphenolsulfonsäuren 438
Brenzkatechinsulfonsäuren 438
Resorcinsulfonsäuren . 438
Hydrochinonsulfonsäuren 438
Orcinsulfonsäure . . . 438
Pyrogallolsulfonsäure . 438
Pyrogalloldisulfonsäure . 438
Phloroglucinsulfonsäure . 438
Diazophenolsulfonsäuren 438
Benzoylisoäthionsäure . 438
Aldehydsulfonsäuren 438
m-Benzaldehydsulfonsäure 438
Ketonsulfonsäuren 438
Acetophenonsulfonsäure 438
Benzophenonsulfonsäure 438
Chinonsulfonsäuren 438
Chinon- (oxy- und chlor-) Sulfonsäuren 438
Sulfocarbonsäuren . 438
o-Sulfobenzoësäure . . 438
o-Sulfaminbenzoësäure . 438
o-Sulfaminsäureäthylester 438
Anhydrid (Saccharin) . 438
o-Aethylamidosulfobenzoësäure. 438
m-Sulfobenzoësäure . . 438
Benzamidsulfonsäure . 439
m-Sulfaminbenzoësäure . 439
p-Sulfobenzoësäure . . 439
p-Sulfaminbenzoësäure . 439
(s-m)-Disulfobenzoësäure 439
(a-m)-Disulfobenzoësäure 439
Disulfaminbenzoësäure . 439
Anhydrid 439
Sulfaminsulfobenzoësäure 439
Chlorsulfobenzoësäuren 439
o-Säure, m-Säure, p-Säure 439
s-Brombenzoë-m-Sulfonsäure 439
m-Bromsulfobenzoësäure 439
p-Brom-o-Sulfobenzoësäure 439
Sulfaminbrombenzoëanhydrid 439
p-Brom-m-Sulfobenzoësäure 439
p-Bromsulfobenzoësäure 439
p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure 439
p-Nitro-o-Sulfaminsäure 439
p-Nitrobenzoësulfimid . 439
Nitro m-Benzoësulfonsäure 439
o-Nitro-p-Sulfobenzoësäure 439
m-Nitro-p-Sulfobenzoësäure 439

Digitized by Google

p-Amido-o-Sulfobenzoësäure 439
p-Sulfaminsäure . . . 439
p-Amidobenzoësäure . 439
p-Amido-o-Benzoësulfimid 439
o-Amido-p-Sulfobenzoësäure 439
m-Amido-p-Sulfobenzoësäure 439
Sulfotoluylsäuren . . . 439
Sulfohydrozimmtsäuren . 439
Sulfophenylpropionsäuren 439
Tyrosinsulfonsäure . . 440
Aronylensulfonsäuren . 440
Sulfosalicylsäure . . . 440
Sulfo-(m)-Oxybenzoësäuren 440
Sulfo-(p)-Oxybenzoësäure: Sulfanissäure 440
Sulfophtalsäuren . . . 440
Isoreihe, Terephtalreihe 440
Terephtalsulfimid . . 440
Phtalidsulfonsäuren . . 440
Hemimellithsulfonsäuren 440
Trimellithsulfonsäuren . 440
Trimesinsulfonsäure . . 440
Sulfoderivate ungesättigter Benzolabkömmlinge . . . 440
Sulfozimmtsäure(m-) . 440
Sulfozimmtsäure(p-) . . 440
Sulfaminzimmtsäure . . 440
Hydrazinzimmtsulfonsäure 440
Diphenylsulfonsäuren 440
Diphenylsulfonsäuren . 440
o-Tolidindisulfonsäure . 440
Diphenyl- und Triphenylmethansulfonsäure . 440
Indolgruppe . . . 440
Indolindisulfonsäure . . 440
Isatinsulfonsäure . . . 440
Indindisulfonsäuren . . 440
Indigo- (mono- und di-) Sulfonsäure 440
Naphtalinderivate . 440
Anthracenderivate . 440
Phenanthrenderivate 440
Sulfonsäuren von Pyrazolderivaten . . 440
(1)-Phenyl-(3-)Methyl-Pyrazolon(Bz)-Sulfonsäure 440
Bispyrazolondisulfonsäure und Pyrazolblausäure . 440
Antipyrinsulfonsäure . 440
Bisantipyrinsulfonsäure . 440
Pyridinderivate . . 441
Pyridinsulfonsäuren . . 441
Chinolinderivate . 441
Alkaloïdsulfonsäuren 441
Sulfonacrotid 441
Atropasulfonsäure . . 441
Strychninsulfonsäuren . 441
Chinasulfonsäuren . . 441
Naphtophenazinsulfonsäuren 441
Sulfocamphersäure . . 441
Albuminsulfonsäure . . 441
Oxyprotsulfonsäure . . 441

Tantal 442
Analysen der tantalhaltigen Mineralien . . . 443
Trennung von Niob und Tantal 443
Sauerstoffverbindungen des Tantal 445
Tantalpentoxyd . . . 445
Niedere Oxyde des Tantals 445
Hydrate des Pentoxydes 445
Salze der Tantalsäure 445
Tantalsaures Kali. . . 445
Einfach tantalsaures Kali 445
Tantalsaures Natron . . 446
Einfach tantalsaures Natron 446
Tantalsaures Ammoniak 446
Tantalsaures Silber . . 446
Tantalsaure Magnesia . 446
Tantalsaures Quecksilberoxydul 446
Halogenverbindungen des Tantals . . . 446
Tantalchlorid 446
Tantalfluorid 446
Kaliumtantalfluorid . . 446
Kaliumtantaloxyfluorid . 447
Fluorypertantalsaures Kalium 447
Natriumtantalfluorid . . 447
Ammoniumtantalfluorid . 447
Zinktantalfluorid . . . 447
Kupfertantalfluorid . . 447
Verbindungen des Tantal mit Schwefel 447
Schwefeltantal. . . . 447
Aluminium und Tantal 447
Tantalaluminium . . . 447
Stickstoff und Tantal 448
Stickstofftantal. . . . 448
Kohlenstoff und Tantal 448

Tellur 448
Vorkommen 448
Tellurhaltige Mineralien 448
Darstellung des Tellurs 449
Reinigung 451
Eigenschaften. . . 452
Chemischer Charakter des Tellurs . . . 452
Atomgewicht 453
Wasserstoffverbindungen des Tellurs 454
Tellurwasserstoff . . . 454
Tellurete der Alkalimetalle 454
Tellurete der Erdmetalle und Schwermetalle . 455
Tellursilber. 455
Tellurkupfer 455
Tellurgold 455
Tellurverbindungen der Nichtmetalle . 455
Tellurselen 455
Tellurete des Arsens . 455
Zweifach Tellurarsen . 455
Dreifach Tellurarsen . 456
Oxyde und Hydroxyde des Tellurs . . . 456
Tellurmonoxyd . . . 456
Tellurdioxyd 456
Tellurige Säure . . . 457
Tellurtrioxyd, Tellursäureanhydrid 459
Verbindungen des Tellurdioxyds mit Halogenwasserstoffen 459
Tellurdioxyd und Chlorwasserstoff 459
Tellurdioxyd und Bromwasserstoff 459
Tellurdioxyd und Jodwasserstoff und Fluorwasserstoff 459
Tellursäure 459
Tellur und Schwefel 461
Tellurdisulfid 461
Tellurtrisulfid, ... 461
Tellursulfoxyd. . . . 462
Basisches Tellursulfat . 463
Tellursulfat. 463
Verbindungen mit den Halogenen. . . . 463
Chloride 463
Tellurdichlorid . . . 463
Tellurtetrachlorid. . . 463
Tellurtetrachlorid-Ammoniak 464
Telluroxychlorid . . . 464
Bromide 464
Tellurdibromid . . . 464
Tellurtetrabromid . . 464
Telluroxybromid . . . 465
Jodide 465
Tellurdijodid 465
Tellurtetrajodid . . . 465
Tellurhexajodid . . . 465
Fluoride 465
Tellurtetrafluorid . . . 465
Physiologische Wirkungen der Tellurverbindungen . . 465
Analytisches Verhalten 466
Trennung d. Tellurs von anderen Elementen 467

Terbium 467
Darstellung d. Terbinerde 468
Eigenschaften und Verbindungen 468
Terbiumhydroxyd . . 468
Terbiumsulfat 469
Terbium-Kaliumsulfat . 469
Terbiumnitrat 469
Terbiumcarbonat . . . 469
Atomgewicht d. Terbiums 469
Emissionsspectrum . . 469

Digitized by Google

Terpene 469
Hemiterpene 470
Isopren 470
Eigentliche Terpene 471
Olefinische Terpene 471
Geranien 471
Geraniol 471
Geranial, Geraniumaldehyd 471
Phellandren 471
Rechts-Phellandren 471
Derivate des Rechtsphellandren 472
Phellandrennitrit 472
Nitrophellandren 472
Amidophellandren 472
Diamidophellandren 473
Links-Phellandren 473
Phellandrennitrit 473
Ringförmige Terpene 473
mit einer Aethylenverbindung 473
Pinen 473
Vorkommen 474
Darstellung 474
Verwendung 476
Pinenhydrochlorid, künstlicher Campher 476
Pinenhydrobromid 476
Pinendibromid 476
Pinenhydrojodid 476
Pinennitrosochlorid 476
Pinennitrolamine 477
Pinennitrolpropylamin 477
Pinennitrolamylamin 477
Pinennitrolallylamin 477
Pinennitrolpiperidin 477
Pinennitrolbenzylamin 477
Nitrosopinen 477
Pinylamin 477
Acetylpinylamin 478
Benzoylpinylamin 478
Monopinylharnstoff 478
Benzylidenpinylamin 478
Furfurolpinylamin 478
Salicylpinylamin 478
Pinennitrosobromid 478
Nitropinen, Nitroterpen 478
Amidopinen 479
Pinenphtalimid 479
Pinenamidophtalsäure 479
Pinenhypochlorit 479
Pinol 479
Pinolhydrobromid 480
Pinoldibromid 480
Pinoltribromid 480
Pinolhydrat 480
Pinolglycol 480
Pinolglycoläther 481
Pinolglycoldiacetat 481
Pinolglycoldipropionat 481
Pinolnitrosochlorid 481
Pinolnitrolamin 481
Pinolnitrolanilin 481
Pinolnitrolbenzylamin 481
Pinolnitrol-β-naphtylamin 482
Pinolnitrolpiperidin 482
Tetrahydropinen 482
Camphen 482
Bildungsweisen 483
Darstellung des Terecamphens 483
Darstellung von Borneocamphen 483
Monobromcamphen 484
Camphenglycol 484
Darstellung 484
Aethylcamphen 485
Isobutylcamphen 485
Anhang, Hydrazocamphene 485
Azocamphen der α-Verbindung 485
Azocamphen der β-Verbindung 485
Fenchen 485
Darstellung 485
Fenchylchlorid 486
Fenchylalkohol 486
Fenchon 486
Fenchonoxim 487
Fenchonoximanhydrid, Fenchonitril 487
α-Isofenchonoxim 487
β-Isofenchonoxim 488
Fenchylamin 488
Methylfenchylamin 488
Phenylfenchylamin 489
Benzylfenchylamin 489
Benzylidenfenchylamin 489
Oxybenzylidenfenchylamin 489
Formylfenchylamin 489
Acetylfenchylamin 489
Benzoylfenchylamin 490
Monofenchylcarbamid 490
Fenchylphenylsulfoharnstoff 490
Difenchylsulfoharnstoff 490
Difenchyloxamid 490
Fenchylcarbaminsaures Fenchylamin 490
Fencholenamin 490
Fencholenaminhydrat 491
Acetylfencholenamin 491
Benzoylfencholenamin 491
Furfurylfencholenamin 491
Fencholenalkohol 491
mit zwei Aethylenverbindungen 491
Limonen 491
Limonennitrosochloride 493
Rechts- bezw. Linksbenzoyllimonennitrosochloride 494
Rechts- bezw. Linksnitrosolimonen, Rechts- bezw. Linkscarvoxim 494
Hydrochlornitrosolimonen, Hydrochlorcarvoxim 495
Hydrobromnitrosolimonen, Hydrobromcarvoxim 495
Derivate der α-Nitrosochloride mit Piperidin 495
aus der α-Rechtsverbindung 495
α-Nitrolpiperidin 495
β-Nitrolpiperidin 495
aus der α-Linksverbindung 495
α-Nitrolpiperidin 495
β-Nitrolpiperidin 496
Derivate der α-Nitrosochloride mit Anilin 496
α-Anilide 496
Hydrochlorlimonen-α-nitrolanilide 496
Limonennitroso-α-nitrolanilide 497
β-Anilide 497
Hydrochlorlimonen-β-nitrolanilide 497
Limonennitroso-β-nitrolanilide 497
Derivate der α-Nitrosochloride mit Benzylamin 497
α-Nitrolbenzylamine 497
Limonennitrosohydrochlorid 498
Limonennitrosobromid 498
Limonennitrosat 498
Rechts- bezw. Linkslimonenmonochlorhydrat 498
Hydrochlorlimonennitrolanilide 499
Rechts- bezw. Linkshydrochlorlimonennitrolbenzylamin 499
Rechts- bezw. Links-Terpenhydrat, Terpineol, Terpilenol 499
Limonetrit 499
Dipenten, inaktives Limonen, Cajeputen, Cinen, Isoterebenten, Kautschin 500
Hydrochlordipenten, Dipentenhydrochlorid 501
Hydrochlordipentennitrosat 501
Hydrochlordipentennitrosochlorid 501
Hydrochlordipentennitrolanilid 502
Hydrochlordipentennitrol-p-toluidid 502
Dipentenhdihydrochlorid 502
Dipententrichlorid 503
Dipentendichlorid 503
Dipentenchlorobromid 503
Dipentendichloridnitrosochlorid 503
Dipentendichloridnitrolanilin 503
Dipentendichloridnitrolpiperidin 503
Dipententetrachlorid 503
Dipentendihydrobromid 503
Dipententribromid 503
Dipententetrabromid 504
Dipentendihydrojodid 504

Digitized by Google

α- und β-Dipentennitrosochlorid 504
α-Dipentennitrosochlorid 504
β-Dipentennitrosochlorid 504
Nitrosodipenten, inaktives Carvoxim 504
α-Benzoyldipentennitrosochlorid 504
Dipentennitrosat . . . 504
α-Dipentennitrolpiperidin 505
β-Dipentennitrolpiperidin 505
α-Dipentennitrolanilin . 505
α-Nitrosodipentennitrolanilin 505
β-Dipentennitrolanilin . 505
β-Nitrosodipentennitrolanilin 505
β-Hydrochlordipentennitrolanilin 505
α-Dipentennitrolbenzylamin 505
Hydrochlordipentennitrolanilin 505
Hydrochlordipentennitrolbenzylamin 506
Terpenhydrat, Terpineol, Terpilenol. 506
Terpin 506
Terpinhydrat 506
Cineol 507
Sylvestren 507
Sylvestrendihydrochlorid 508
Sylvestrendihydrobromid 508
Sylvestrendihydrojodid . 508
Sylvestrentetrabromid . 508
Sylvestrennitrosochlorid 509
Sylvestrennitrolbenzylamin 509
Terpinen 509
Terpinennitrosit . . . 510
Terpinenbenzoylisonitrit 510
Terpinennitrolamin . . 510
Terpinennitrolmethylamin 510
Terpinennitroldimethylamin 511
Terpinennitroläthylamin 511
Terpinennitroldiäthylamin 511
Terpinennitrolamylamin 511
Terpinennitrolpiperidin . 511
Terpinennitrolbenzylamin 511
Terpinolen 512
Terpinolentetrabromid . 512
Tanaceten 512
Tanacetylamin, Thujonamin 512
Tanacetoxim 512
Tanaceton, Thujon . . 513
Tanacetylalkohol . . . 513
Tanacetylchlorid . . . 513
Tanacetketocarbonsäure 513
α-Tanacetketoximcarbonsäure, α-Thujaketoximsäure 514
β-Tanacetketoximcarbonsäure, β-Thujaketoximsäure 514
Methylheptylenketon. . 514
Tanacetogensäure . . 514
Tanacetogendicarbonsäure 514
Tanacetogendicarbonsäureanhydrid 515
Tanacetophoron, α-Isopropenketopentamethylen . 515
δ-Oxy-γ-isoheptylsäurelacton 515
Methyl-isopropyl-dihydrobenzol, Dihydrocymol 515
Polyterpene . . 515
Sesquiterpene . . 515
Cadinendichlorhydrat . 516
Cadinendibromhydrat . 517
Cadinendijodhydrat . . 517
Tetrahydrocadinen . . 517
Caryophyllen 517
Nitrosochlorid 517
Caryophyllenhydrat . . 517
Caryophyllenchlorid . . 517
Caryophyllenbromid . . 518
Caryophyllenjodid . . 518
Cloven 518
Patschoulen 518
Patschoulialkohol . . . 518
Trivalerylen 518
Diterpene 519
Colopen 519
Dicinen 519
Metaterebenten . . . 519
Camphoterceben . . . 519
Diterpilen 519
Paracajeputen 519
Diterpen 519
Triterpene 520
α-Rechts-Amyrilen . . . 520
α-Links-Amyrilen . . . 520
α-Amyrin 520
α-Bromamyrin 520
α-Amyron 520
α-Oxyamyrin 521
β-Rechtsamyrilen. . . 521
β-Amyrin 521
β-Bromamyrin 521
β-Amyron 521
Terpen $C_{30}H_{48}$ . . . 521
Dihydrodicaryophyllen . 521
Tetraterpene . . . 522
Tetraterebenten . . . 522

Tetraphenylverbindungen 522

Tetraphenyläthan . . . 522
Eigenschaften 523
Tetraphenyläthantetrasulfosäure 524
Tetraoxytetraphenyläthan 524
Tetranitrotetraphenyläthan 524
Tetraphenoläthan . . . 524
Tetraphenoläthantetracetat 524
Octomethyltetramidotetraphenyläthan 524
Diphenylditoluyläthan . 525
Tetraphenyläthylen . . 525
Diphenylmonochlormethan 525
Tetraphenyläthylenoxyd. 525
Tetraphenyläthylentetrasulfosäure. 525
Tetraoxytetraphenyläthylen 525
Tetratolyläthylen . . . 526
Tetraxyläthylen . . . 526
Tetraphenyläthylencyanid, Tetraphenylbernsteinsäurenitril. 526
Dibenzyldiphenyl . . 526

Tetrazole und Tetrazotsäuren 526

Tetrazol. 527
Phenyltetrazol 527
Phenylcyantetrazol . . 527
Phenyltetrazenylamidoxim 528
Acetylphenyltetrazenylamidoxim 528
Benzoylphenyltetrazenylamidoxim 528
Phenyltetrazolcarbonsäure 528
Phenyltetrazolcarbonamid 529
Nitrophenyltetrazolcarbonsäure 529
Amidophenyltetrazolcarbonsäure 529
Amidotetrazotsäure . . 530
Diazotetrazotsäure . . 530
Oxyazotetrazolnatrium . 531
Tetrazol-azo-dimethylanilin 531
Tetrazol-azo-β-Naphtylamin 531
Tetrazylhydrazin . . . 531
Benzaltetrazylhydrazin . 532
Methyl-Tetrazyl-pyrazolon 532
Benzenyltetrazotsäure . 532
Dioxytetrazotsäuren 533
Benzenyldioxytetrazotsäure 533
Benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin . . . 533
Metanitrobenzenyldioxytetrazotsäure 534
Phenäthenyldioxytetrazotsäure 534
Phenäthenylamidinsalz . 534
Oxytetrazotsäuren . 534
Benzenyloxytetrazotsäure 534

Thallium 535

Vorkommen 535
Gewinnung des Thalliums 536
Eigenschaften 539
Chemische Eigenschaften 540
Legirungen des Thalliums 543
Aluminium-Thallium. . 543
Antimon-Thallium . . 543
Blei-Thallium 543
Cadmium-Thallium . . 543
Kalium-Thallium . . . 543
Kupfer-Thallium-Legirungen. 543
Magnesium-Thallium . 543
Natrium-Thallium . . 543
Thallium-Amalgam . . 543
Verbindungen mit Sauerstoff. . . . 544
Thalliumoxydul . . . 544
Thalliumhydroxydul . . 544

Digitized by Google

Thalliumoxyd 544
Thalliumhydroxyd 545
Thalliumhydroxyd 546
Thalliumsäure 546
Verbindungen mit Schwefel und Selen 546
Thalliumsulfür 546
Thalliumsulfid 547
Thalliumsulfürsulfid 547
Thalliumsulfarsenit 547
Kalium-Thalliumsulfid 547
Natrium-Thalliumsulfid 547
Thalliumselenür 548
Thalliumselenid 548
Kupfer-Thallium-Selenid, Crookesit 548
Verbindungen mit Wasserstoff, Phosphor, Arsen 548
Thalliumhydrür 548
Thalliumphosphid 548
Thalliumarsenid 548
Verbindungen mit den Halogenen 549
Thalliumchlorür 549
Thalliumchlorid 549
Thalliumchlorürchlorid, Thalliumsesquichlorid 550
Thalliumchlorürchlorid, Thalliumbichlorid 551
Thalliumchlorid-Ammoniak 551
Thalliumchlorid-Chlorammonium 551
Thalliumchlorid-Chlorkalium 551
Thalliumchlorid-Cäsiumchlorid 552
Thallium-Kupferchlorid 552
Thalliumbromür 552
Thalliumbromid 552
Thalliumbromürbromid, Thalliumsesquibromid 552
Thalliumbibromid 552
Thalliumbromid-Ammoniak 552
Thallium-Ammoniumbromid 552
Thallium-Kaliumbromid 553
Thalliumjodür 553
Thalliumjodid 554
Thalliumjodürjodid 554
Thalliumjodürjodid, Thalliumsesquijodid 554
Ammonium-Thalliumjodid 554
Kalium-Thalliumjodid 554
Thalli-Cuprijodid-Ammoniak 554
Thalliumfluorür 554
Fluorwasserstoff-Thalliumfluorür 555
Thalliumfluorid 555
Thalliumsiliciumfluorür 555
Sauerstoffhaltige Salze 555
Thallochlorat, chlorsaures Thalliumoxydul 555
Thalloperchlorat 555
Thallobromat 556
Thallojodat 556
Thallijodat 556
Thalloperjodat 556
Thalliperjodat 556
Thallonitrat 556
Thallinitrat 556
Thallothiosulfat, unterschwefligsaures Thalliumoxydul 556
Natrium-Thallothiosulfat 557
Thallohyposulfat, Thallodithionat 557
Thallotrithionat 557
Thallosulfit 557
Thallosulfat, schwefelsaures Thalliumoxydul 557
Thalliumbisulfat 557
Magnesium-Thallosulfat 558
Aluminium-Thallosulfat, Thalliumalaun 558
Ceroxyd-Thallosulfat 558
Didymoxyd-Thallosulfat 558
Kupfer-Thallosulfat 558
Thalliumoctosulfat 558
Thallisulfat, schwefelsaures Thalliumoxyd 558
Gewässertes Thallisulfat 558
Basisches Thallisulfat 558
Thallo-Thallisulfat 559
Kalium-Thallisulfat 559
Natrium-Thallisulfat 559
Thalloselenit, selenigsaures Thalliumoxydul 559
Thalloseleniat 559
Thallobiseleniat 559
Thallotellurat 559
Thalloorthophosphat 559
Bithallophosphat 560
Monothallophosphat 560
Ammonium-Thallophosphat 560
Thallopyrophosphat 560
Gewässertes Pyrophosphat 560
Bithallopyrophosphat 561
Thallometaphosphat 561
Thalliorthophosphat 561
Basisches Thalliphosphat, $3\,Tl_2(PO_4)_2 \cdot Tl_2O_3 + 13H_2O$ 561
Basisches Thalliphosphat, $2\,Tl_2(PO_4)_2 \cdot Tl_2O_3 + 12H_2O$ 561
Basisches Thalliphosphat, $Tl_2(PO_4)_2 \cdot Tl_2O_3 + 5H_2O$ 561
Thallohypophosphit 561
Thalloarseniat 561
Bithalloarseniat 561
Monothalloarseniat 561
Thalliarseniat 562
Thallocarbonat 562
Saures Thalliumcarbonat 562
Thallosilicat 562
Thallochromat 563
Thallobichromat 563
Thallotrichromat 563
Thallichromat 563
Thallomolybdat 563
Thallooctomolybdat 563
Fluoroxymolybdän-Fluorthallium 563
Analytisches Verhalten 563
Quantitative Bestimmung 565

Thermochemie 566
Historische Entwicklung der Thermochemie 566
Allgemeine Thatsachen und Definitionen 584
Temperatur. Dichte. 584
Aequivalentgewicht 587
Molekulargewicht 587
Atomgewicht 587
Wärmemenge 591
Specifische Wärme 591
Latente Wärme 591
Beziehungen zum ersten Hauptsatz der Wärmetheorie 597
Formulirung des Princips 597
Lösungs- und Verdünnungswärmen 602
Wärmetönungen bei Reactionen zwischen Wasserstoff und Nichtmetallen 606
Verbrennungswärme organischer Verbindungen 612
Wärmetönungen bei Reactionen zwischen Metallen und Metalloiden 615
Beziehungen zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie 625
Formulirung und Beweis des Princips 625
Allgemeine Anwendungen des Princips 631
Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen 634
Gasgemenge 639
Verdünnte Lösungen 641
Ein unabhängiger Bestandtheil 643
Zwei unabhängige Bestandtheile in einer Phase 643
Zwei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen 644
Drei unabhängige Bestandtheile in einer Phase 644
Drei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen 645
Vier und mehr unabhängige Bestandtheile 645

Thiazole 646
Eigentliche Thiazole 647
Thiazoline 647
Thiazolidine 648

Digitized by Google

Charakteristik der Thiazole 648
Allgemeine Darstellungsweisen der Thiazole 649
Thiazol 649
Halogenthiazole . 650
μ-Chlorthiazol . . . 650
μ-Bromthiazol 651
α-Methyl-μ-oxythiazol . 651
Anilido-Methylthiazol . 651
p-Toluido-Methylthiazol. 651
α-Phenyl-μ-oxythiazol . 651
Phenyloxychlorthiazol . 651
v-Aethyl-α-Phenyl-μ-ψ-oxythiazol 652
v-Methyl-ψ-Dioxythiazol (ψ-Dioxythiazol-Methyläther) 652
v-Phenyldioxythiazol . . 652
Alkyl- und Phenylthiazole 652
α-Methylthiazol . . . 652
μ-Methylthiazol . . . 653
αμ-Dimethylthiazol . . 653
β μ-Dimethylthiazol . . 654
α β'μ-Trimethylthiazol . 654
μ-Methyl-α-äthylthiazol . 655
α-Methyl-μ-äthylthiazol . 655
α-Phenylthiazol . . . 655
μ-Phenylthiazol . . . 656
α-μ-Diphenylthiazol . . 656
α β μ-Triphenylthiazol . 656
α-Methyl-μ-Phenylthiazol 656
μ-Methyl-α-Phenylthiazol 657
α-Phenyl-μ-äthylthiazol. 657
α-β-Diphenyl-μ-Methylthiazol 657
μ-Amidothiazole . 657
Echte Monalkylamidothiazole 658
Iso-Alkylamidothiazole Imidoalkylthiazoline . 658
μ-Amidothiazol, Thiazylamin 658
α-Methyl-μ-Amidothiazol, Methylthiazylamin. 658
β-Methyl-μ-Amidothiazol 659
α-Methyl-μ-Methylamidothiazol 659
μ-Phenylamido-Thiazol, Thiazyl-Anilin . . . 660
α-Phenyl-μ-Amidothiazol, Phenylthiazylamin . . 660
αβ-Diphenyl-μ-Amidothiazol 660
α-Methyl-μ-Phenylamido-Thiazol, α-Methyl-Thiazyl-Anilin 660
α-Phenyl-μ-Methylamidothiazol 660
Thiazoline 661
μ-Phenyl-c-thiazolin . . 661
μ-Mercapto-c-thiazolin . 661
μ-Methylmercapto-c-thiazolin 661
μ-Mercapto-β-Methyl-c-thiazolin 662
μ-Methylmercapto-β-Methyl-c-thiazolin . . . 662
β-Methyl-μ-o-tolylthiazolin 662
β-Methyl-μ-p-tolythiazolin 662
μ-α-Naphtylamido-β-Methyl-c-thiazolin,n-α-Naphtylpropylen-ψ-thioharnstoff 662
μ-Nitrosoïmido-n-thiazolin, Diazothiazolhydrat 663
Thiazol-Azo-Resorcin . 663
μ-Imido-v-Methyl-n-thiazolin 663
μ-Methylimido-n-Thiazolin 663
μ-Methylimido-v-Methyl-thiazolin, Dimethylthiazolin 664
μ-Nitrosoïmido-v-Methyl-n-Thiazolin 664
v-Methylthiazolinhydrazin 664
v-Nitroso-μ-Methylimido-n-Thiazolin 664
Thiazoltriazol 665
α-Methyl-μ-Imidomethyl-n-Thiazolin 665
v-α-Dimethyl-μ-Imidomethylthiazolin 665
Trimethylamido-Methylthiazoliumjodid . . 666
μ-Phenylimidothiazolin . 666
v-μ-Diphenylimidothiazolin 666
v-μ-Diphenyl-Imidomethylthiazolin 666
α-Phenylnitrosoimidothiazolin, Phenyldiazothiazolhydrat 666
μ-Phenylamido-β-methyl-c-thiazolin (n-Phenyl-propylen-ψ-thioharnstoff 667
μ-Phenylmethylamido-β-Methyl-c-thiazolin, n-Phenylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff . . . 667
μ-o-Tolylamido-β-Methyl-c-thiazolin, n-o-Tolyl-Propylen-ψ-thioharnstoff 667
μ-o-Tolylmethylamido-β-Methyl-c-thiazolin, n-o-Tolylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff 667
Thiazolidine . . . 668
μ-Imidothiazolidin, Aethylenpseudothioharnstoff 668
v-Methyl-μ-Imidothiazolidin, v-Methyläthylen-ψ-thioharnstoff . . . 668
μ-Methylimidothiazolidin, Methyläthylen-ψ-thioharnstoff 668
μ-Imido-β-Methylthiazolidin, Propylen-ψ-thioharnstoff 669
μ-Methylimido-β-Methyl thiazolidin, n-Methylpropylen-ψ-thioharnstoff 669
μ-Allylimidio β-Methylthiazolidin, n-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff . 670
v-Allyl-μ-Imido-β-Methylthiazolidin, n-Allylpropylen-φ-thioharnstoff . 670
Thiazolcarbonsäuren 670
Amidothiazolcarbonsäuren 670
μ-Amidothiazol-α-carbonsäure, Sulfuvinursäure 670
μ-Amidothiazol-α-carbonsäureester, Sulfuvinursäureester 672
μ-Amidothiazyl- α-essigester 672
μ-Amidothiazylessigsäure 672
μ-Amidothiazol-α-methyl-β-carbonsäureäthylester 673
μ-Amido-α-methyl-β-thiazolcarbonsäure . . . 673
μ-Amidothiazoldicarbonsäureäther 674
μ-Amidothiazoldicarbonsäure 674
Alkyl- und Phenylcarbonsäuren . . 674
α-Methylthiazol-β-carbonsäureester 674
Diazohydrat des Methylthiazolcarbonsäureesters 674
Hydrazin des Methylthiazolcarbonsäureäthers . 675
α-Methylthiazol-β-carbonsäure 675
μ-Methylthiazol-β-carbonsäure 675
μ-Methylthiazoldicarbonsäure 676
μ-Methylthiazyl-α-essigester 676
μ-Methylthiazyl-α-essigsäure 677
μ α-Dimethylthiazol-β-carbonsäureäther . . . 677
α μ-Dimethylthiazol-β-carbonsäure 677
μ-Methylthiazyl-α-propionsäureester 677
α-Methyl-μ-Phenylthiazol-β-carbonsäureäther . . 678
α-Methyl-μ-Phenyl-β-carbonsäure 678
Halogenthiazolcarbonsäuren 678
μ-Chlor-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester . . 678

Digitized by Google

μ-Chlor-α-Methylthiazol-β-carbonsäure . . . 679
μ-Brom-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester . . 679
μ-Brom-α-Methylthiazol-β.carbonsäure . . . 679
μ-Jod-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester . . 679
μ-Jod-α-Methylthiazol-β-carbonsäure 680
Oxythiazolcarbonsäuren 680
μ-Oxy-α-Methylthiazol-β-carbonsäureester . . . 680
Methylthiazolhydroxamsäureoxyd 680
μ-Oxy-α-Methylthiazol-β-carbonsäure 680
Methyl-Azimidothiazolcarbonsäureäther . . 681
Methyl - Azimidothiazolcarbonsäure 681
Oxazole, Furazole . . 681
α-Phenyloxazol . . . 682
α μ-Diphenyloxazol . . 682
μ-Methyl-α-Phenyloxazol 682
μ-Phenyl-β-Methyloxazol 683
μ-Methyl α-phenylimidazol (Phenylglyoxaläthylin) . 683
Isoxazole 684
Bildungsweisen . . . 684
αγ- und αβγ-Alkylisazole 684
α-Alkylirte Isoxazole. . 684
α-Alkyl-γ-carbonsäuren . 684
αγ-Alkyl-β-carbonsäuren 684
Di-isoxazole 685
Oxazoline 685
μ-Methyloxazolin . . . 685
μ-Phenyloxazolin . . . 685
μ-m-Nitrophenyloxazolin 686
μ-Phenyl-β-Methyloxazolin 686
μ-m-Nitrophenyl-β-Methyloxazolin 686
μ-Benzyloxazolin . . . 687
μ-Benzyl-β-Methyloxazolin 687
μ-o-Tolyloxazolin . . 687
β-Methyl-μ-o-tolyloxazolin 687
μ-o-Tolyloxazolin . . 687
β-Methyl-μ p-tolyloxazolin 688
μ-Cinnamenyloxazolin . 688
β-Methyl-μ-Cinnamenyloxazolin 688
Oxazolidine . . . 688
μ-Imidooxazolidin (Aethylenpseudoharnstoff . 688
μ-Imido-β-Methyloxazolidin, Propylenpseudoharnstoff 689
μ-Methyl-α-Phenyloxazolidin 689
Benzoyl-μ-Methyl-α-Phenyloxazolidin . . . 689
Selenazole 689
μ-Amidoselenazole, μ-Selenaxylamine 689
μ-Amidoselenazol, μ-Selenazylamin 689
α-Methylselenazylamin, Amidomethylselenazol 690
α-Phenylselenazylamin, α-Phenyl-μ-Amidoselenazol 690
μ-Methylselenazylamin-β-carbonsäure 691
Oxyselenazole . . 691
Selenhydantoïn . . . 691
αμ-Dioxyselenazol. ψ-Dioxyselenazol 691
Kohlenwasserstoff-substituirte Selenazole 692
α-μ-Dimethylselenazol . 692
μ-Phenyl-α-Methylselenazol 692
α-μ-Diphenylselenazol . 692
α-Methyl-μ-Phenylselenazol-β-carbonsäure . . 693
Selenazoline . . . 693
Selenazolidine . . 693
μ-Imidoselenazolidin, Aethylen-ψ-Selenharnstoff 693
μ-Imido-β-Methylselenazolidin, Propylen-ψ-Selenharnstoff 693
Thierstoffe 694
Age, Axin 694
Ambraïn 694
Cantharidin 694
Cantharidoxim . . . 695
Cantharidphenylhydrazon 695
Cantharidphenylhydrazonhydrat 695
Cantharidinimid . . . 695
Acetylcantharidinimid . 695
Cantharidinmethylimid . 696
Cantharidinäthylimid . 696
Cantharidinamylimid . 696
Cantharidinallylimid . 696
Cantharidinphenylimid . 696
Cantharidin-α-naphtylimid 696
Cantharidinsäure . . . 696
Cantharsäure 696
Cantharoximsäure . . 698
Isocantharidin . . . 698
Isocantharidinsäure . . 698
Castorin 698
Cephalin 698
Cerebrine 698
Cerebrin (Phrenosin) . 698
Homocerebrin . . . 698
Enkephalin 699
Pyosin 699
Pyogenin 699
Chitin 699
Glykosamin 699
Chorionin 700
Conchiolin 700
Coriin 700
Corneïn 700
Cystin 700
Cysteïn 701
Döglingsäure 702
Elastin 702
Elinsäure 702
Equinsäure 702
Excretin 702
Excretolinsäure . . . 702
Hippomelanin 702
Histon 702
Hyänasäure 703
Hautbifroïn 703
Hyalin 703
Ichthulin 703
Jecorin 703
Knorpel 704
Chondroïtin 704
Chondrosin 704
Kryptophansäure . . . 704
Litholilinsäure . . . 705
Lithofellinsäure . . . 705
Lithursäure 705
Melolonthin 705
Onuphin 705
Ornithursäure 706
Benzoylornithin . . . 706
Ornithin 706
Phymartorhusin . . . 706
Protagon 706
Protamin 707
Psyllostearylalkohol . . 707
Pyocyanin 707
Samandarin 707
Taurin-(Amidoäthansulfonsäure) 708
Diisäthionimidsäure . . 708
Chlortaurin 708
Methyltaurin 708
Dimetyltaurin 708
Trimethyltaurin . . . 708
Aethyltaurin 708
Diäthyltaurin 709
Allyltaurin 709
Taurobetain 709
Taurocyamin, Tauroglykocyamin 709
Methyltaurocyamin . . 709
Dimethyltaurocyamin . 709
Tauroammelin-Anhydrid 769
Taurodiammelin . . . 709
Tauroammelid 709
Tunicin 710
Turacin 710
Urocanin 710
Urocaninsäure 710

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).

Digitized by Google

Digitized by Google

89101063501
B89101063501A

b89101063501a

Digitized by Google